(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



A HERRE BYNNERE IN BERKER HAN BERK BERK BERK HIN BEDELENNY EETH BERK BORKE BEN BURKER KEEN BERKER HER

(43) 国際公開日 2004 年6 月17 日 (17.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2004/050749 A1

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立化

成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0449 東京都 新宿区 西新宿二丁目1番1

(51) 国際特許分類⁷: G11B 7/24, B32B 27/30 // (C08L 101/00

C08J 5/18,

特願2003-472 特願2003-59388 2003年1月6日(06.01.2003) 2003年3月6日(06.03.2003)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/015613

(22) 国際出願日:

2003年12月5日(05.12.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-353919 2002 年12 月5 日 (05.12.2002) JP 特願2002-353928 2002 年12 月5 日 (05.12.2002) JP 特願2002-353938 2002 年12 月5 日 (05.12.2002) JP

特願 2002-376721

2002年12月26日(26.12.2002) JP

特願 2002-376750

2002年12月26日(26.12.2002) JP

号 Tokyo (JP). (72) 発明者; および

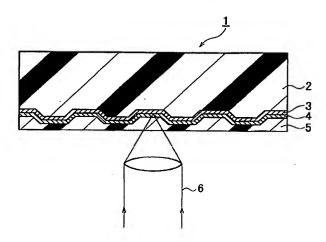
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山下 幸彦 (YA-MASHITA, Yukihiko) [JP/JP]; 〒290-0045 千葉県 市原市 五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社 五井事業所内 Chiba (JP). 山中 哲郎 (YAMANAKA, Tetsuo) [JP/JP]; 〒290-0045 千葉県市原市 五井南海岸14番地日立化成工業株式会社 五井事業所内 Chiba (JP). 金丸健二 (KANEMARU, Kenji) [JP/JP]; 〒290-0045 千葉県市原市 五井南海岸14番地日立化成工業株式会社五井事業所内 Chiba (JP). 斉藤 晃一 (SAITO, Koichi) [JP/JP]; 〒290-0045 千葉県市原市 五井南海岸14番地日立化成工業株式会社五井事業所内 Chiba (JP).

/続葉有/

JP

(54) Title: FILM FOR OPTICAL COMPONENT, WINDING LAMINATE OF FILM, OPTICAL COMPONENT, AND OPTICAL DISC

(54) 発明の名称: 光学部品用フィルム、これを用いたフィルム巻層体、光学部品、及び光ディスク



(57) Abstract: A film for optical component exhibiting high transmittance of short-wavelength light on the order of 400 nm, low birefringence, and excellent flexibility in which warping can be prevented after use for a long term, and a winding laminate of that film, an optical component and an optical disc. The film for optical component is characterized by comprising a light transmitting layer principally comprising thermosetting resin where the ratio between loss modulus of elasticity and storage modulus of elasticity in dynamic viscoelasticity measurement measured at a frequency of 10 Hz, and a temperature rise rate of 3°C/min and under tensile measurement mode, and integrated from 30°C to 80°C is 2 or above.

(57) 要約: 本発明は、400mm程度の短波長の光透過率が高く、低複屈折であり、可撓性に優れ、なおかつ長期に 亘って使用した際の反り発生を防止するこのできる光学部品用フィルム、これを用いたフィルム巻層体、光学部品 及び光ディスクを得ることを目的とし、これを解決するために、周波数10Hz、昇温速度3℃/min、測定モード を引張りとして測定した動的粘弾性測定における損失弾性率と貯蔵弾性率の比率の30℃から80℃までの積算値が 2以上であり、熱可塑性樹脂から主として成る光透過層を有することを特徴とする光学部品用フィルムを提供する。



2004/050749



- (74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI,Hidekazu); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門一丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

光学部品用フィルム、これを用いたフィルム巻層体、光学部品、及び 光ディスク

5

技術分野

本発明は、例えば、大容量化した高密度DVD等の光ディスクの光透過層に適用される光学部品用フィルム、これを用いたフィルム巻層体、光学部品及び光ディスクに関する。

10

15

背景技術

光ディスクは、透明なプラスチック基盤より成る支持基盤の一方の面側に、微細な凹凸を有するビット列や溝から成る信号情報を記録した記録層を形成しており、記録層と対向する面側からレーザー光などの光を照射して、支持基盤上の信号情報に応じて反射光量が変化することを利用して情報の記録及び再生を行うシステムである。

光ディスクの種類として、例えば、コンパクトディスク (CD: Compact Disk)、DVD (Digital Versatile Disk)及び光磁気記録ディスク等が挙げられる。

20 代表的な光ディスクであるCDでは、厚さが 0.6 mmである支持 基盤上に情報を読み出す透明な光透過層が形成されており、光透過層 は記録層を有する支持基盤を兼ねた構造である。CDでは、記録再生 用として波長 780 nmのレーザー光を使用し、光透過層側から記録 再生用のレーザー光を照射し、支持基盤上の記録層に刻印されたビッ 25 ト列や溝から成る信号情報に応じて変化する反射光量に基づき記録 層に記録された情報を再生する。

CDよりも記録容量の大きいDVDでは、記録再生用として波長635nmのレーザー光を使用しているが、基本的には、前述したCDと同様に、記録層にレーザー光を照射して信号情報の記録及び再生を行う。

図3は、DVDの構造を概略的に説明するためにDVDの一部を拡大した斜視図であり、図4はその断面図である。図3及び図4に示すように、DVD10は、支持基盤11と、支持基盤11上に形成された記録層12と、記録層12上に形成された光透過層13と、を備える。さらに、具体的に説明すると、単層板においては情報を読み出す透明な支持基盤11の厚さは0.6mmであり、この支持基盤11上にビット14列や記録用溝等の情報が記録された記録層12が形成され、記録層12上に支持基盤11と同厚さ(0.6mm)の透明支持基盤を張り合わせて光透過層13が形成される。なお、記録層12上に張り合わせて形成された光透過層13は、通常「ダミー」と呼ばれ、光ディスク自体の強度を向上させる役割を果たしている。上記図3及び図4に示すように、光透過層13側からレーザー光15を照射して、記録層の情報を記録及び再生する。

さらに、ここ数年、映像情報や動画情報等の発展に伴い、記録容量 を大容量化したDVDが求められ、次世代ディスクと呼ばれる記録容量が20GBを超える大容量の高密度DVDの開発が進められている。高密度DVDは、直径12センチのサイズであり従来と同様のサイズである。従来と同様のサイズであることから、記録層におけるトラックピッチを狭小化しあるいはビット長を縮小化する等により微 細化し、高密度化を図ることが要求されている。

10

25

具体的には、厚さが1.1mm程度の支持基盤上にビット列や溝等により信号情報が記録された記録層が形成され、記録層の表面には透明な厚さ0.1mm程度のフィルムを接着して光透過層が形成される。そして、光透過層の面側から400nm程度の短波長の青色レーザーを照射して、信号情報の記録及び再生を行う。

上述したCD、DVD及び次世代ディスク等の支持基盤及び光透過層(ダミー層)の材料として、例えば、強度特性及び光学特性が良好なポリカーボネートが使用されていることが報告されており(日本国特開2000-67468号、日本国特開2001-243659号参照)、次世代DVDの記録層としてもポリカーボネートが使用されている。さらに、次世代DVDの光透過層としては、ポリカーボネート以外のその他の各種材料を適用することも検討されている。

ポリカーボネート以外のその他の各種材料としては、例えば、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、液晶性ポリマ、15 ポリイミド樹脂、ポリマーアロイ材、熱硬化性樹脂などが挙げられる。アクリル樹脂またはスチレン系樹脂は、透明性が高く、ゴム状物からガラス状ポリマまで多様な特徴を有するポリマを比較的容易に製造することができ、変性が容易である等の特性を有し、比較的安価であるが、フィルム形状にするには強度、耐熱性と靱性の両立向上に大20 きな課題を残している。靱性の不足はアクリル樹脂全般に共通した課題であり、靱性の不足を解決する方法は幾つか報告されており、例えば、樹脂中にゴム粒子を添加することが知られている(日本国特公58-167605号及び日本国特開3-52910号参照)。しかし、これらの方法では、樹脂から薄膜フィルムを形成すると樹脂を折り曲

げた時に白化現象が発生してしまい、良好な折り曲げ加工性を得られ

15

20

25

ない。このため、現在、室温以上のガラス転移点を有し、かつ、靱性 及び折り曲げ加工性が優れたアクリル樹脂は見出されておらず、薄膜 フィルムを形成することが困難であった。

また、芳香族ポリアミド樹脂として、ポリパラフェニレンテレフタ ルアミドが最も代表的な樹脂として挙げられる。ポリパラフェニレン テレフタルアミドは、特に、髙融点、結晶性が高く、難燃性、剛直な 分子構造であるため、優れた機械的強度を有しており、低い線膨張係 数等を有する。しかし、ポリパラフェニレンテレフタルアミド等の芳 香族ポリアミド樹脂は、有機溶媒に難溶であり、溶媒として濃硫酸等 の無機の強酸を用いる必要があった。濃硫酸等の濃厚溶液から紡糸さ れた繊維は高い強度と弾性率を示すことが知られており、工業的に実 施されるに至っているがフィルムへの応用例は少ない。例えば、膨潤 状態で延伸してフィルムとして成形できる技術が開示されているが (日本国特開4-6738号参照)、本方法では製造工程が極めて煩雑 であり、生産性が低下し、製品価格が上昇してしまうという問題を有 していた。有機溶媒への溶解性を向上させる方法としては、芳香核に ハロゲン基を導入した単位または屈曲性の高い単位を共重合して有 機溶媒への溶解性を向上させる方法が知られている(日本国特公56 -45421号参照)。しかし、モノマーが高価であるため製品価格 が高くなり、耐熱性や難燃性を損なうことが懸念される上に、ハロゲ ン原子の金属腐食性が問題となっている。

ポリイミド樹脂は、極めて高い耐熱性と強靱性とを有し、フィルム性能が優れているため工業的に極めて有用な材料である。ポリイミドをフィルム状に加工するため、一般的にはポリイミド溶液を塗工した後、高温加熱してイミド環を形成している。イミド環を形成すると優

10

15

れた耐熱性及び強靭性を得られるが、一旦イミド環を形成すると溶媒に対する溶解性が著しく低下し、ポリイミドをリサイクルする際には極めて重大な欠点となっていた。そこで、溶媒に対する溶解性および耐熱性の両特性を兼ね備えた材料の開発が要求されており、例えば、芳香核にアルキル等の置換基を導入した単位を共重合して有機溶媒への溶解性を向上させる方法が知られている。しかし、本方法ではガラス転移温度が320℃以上となる材料は得られず、また、モノマーが高価であり製品価格が高騰してしまうという問題があった。

ポリマーアロイ材は、異種の高分子材料を混合することにより新たな性能の発現を目的とするものであるが、相溶化剤を用いることにより親和性の異なる高分子を混合することが行われてきた。この方法では、相溶化剤により表面エネルギーを減少させることを狙った技術であるため海島構造を形成する分散状態を制御することはできるが、完全に相溶化することはできない。異種高分子を完全相溶化した報告は現在のところない。また、相溶化剤は比較的高価であるため、製品価格が高くなることと、ポリマーアロイ材を長期に亘り使用した場合には、相溶化剤が表面へブリードアウトしてしまう等により汚染の原因となり、また、ポリマーアロイ材の分散状態が変化してしまう等の問題点を有していた。

20 熱硬化性樹脂に関しては、一般に不溶不融の硬化物であるために、 耐溶剤性又は高温下での強度保持率等の耐久性に非常に優れる特徴 を有する。しかし、架橋反応が共有結合により形成されているため、 再加工できないという欠点があり、この欠点は、近年のリサイクル性 の確保に関して致命的となっていた。リサイクル可能な熱硬化性樹脂 に最も近いものとしては、アイオノマー樹脂を挙げることができる。

10

15

アイオノマー樹脂は、側鎖にカルボキシル基を有するポリマに、酸化マグネシウム、又は水酸化カルシウム等の金属酸化物又は金属水酸化物を添加したものであり、金属とカルボキシル基との間にイオン結合を形成し、疑似的架橋点を形成したものである。本方法によれば、ある程度の耐熱性及び強靱性の向上は認められるものの、金属化合物とカルボキシル基の結合力が弱いこと、及び金属化合物の樹脂に対する溶解性が低く少量しか添加できない等の理由により、大幅な特性向上は認められない。

また、2種以上の合成高分子を混合して分子間に水素結合を形成させることにより擬似的な架橋構造を持たせて、従来の材料では実現できなかった新たな特性を導入した樹脂組成物が開発されている(日本国特開2000-273319号参照)。さらに、ガラス転移温度が低い重合体としてプロトン供与性原子団である水酸基を含んだアクリル重合体と、ガラス転移温度が高い重合体としてプロトン受容性原子団であるアミン基を含んだアクリル重合体をブレンドし、分子間に水素結合を形成して擬似的な架橋構造を持たせた疑似架橋型樹脂組成物からフィルムを形成することにより、新たな特性を有し、耐熱性及び靱性の相反する特性を両立させたフィルムを得られることが報告されている(日本国特開2002-38036号参照)。

20

25

発明の開示

次世代光ディスクの光透過層は、上述したとおり、400nm程度の短波長であるレーザー光を透過させて記録層に刻印された信号情報の記録及び再生を行うが、光透過層の光透過率が低いと記録層からの反射光が光透過層を通過する際に吸収されてしまい、信号強度が低

25

下してしまう。このため、光透過層として、高い信号精度を得るため に、光透過率が良好な材料が望まれている。

例えば、アクリル樹脂は、高度な透明性を有していることから、特に、400nm程度の短波長のレーザーを用いた光ディスクへの適用が各種試みられている。しかし、アクリル樹脂を光透過層として貼り合わせて光ディスクとした場合には、高い透明性が得られるものの、使用時にディスク自体に反りが生じ、これに伴い反射光の方向に大きなずれが生じ、記録層の信号情報を正確に読み出すことが困難であるという問題を有していた。

10 反りを低減するためには、例えば、アクリル樹脂の貯蔵弾性率を増加させると改善されるが、貯蔵弾性率を増加させるとアクリル樹脂表面の硬度が低下するため、実用時に光ディスク表面に傷がつき易いという新たな問題が生じる。傷が付いた部分は光透過率が著しく低下するため、信号を読みとることが困難となり、記録容量が低下してしまう。

反りが発生する原因は、支持基盤及び光透過層の材料が相異するためであり、使用環境における水分の吸収量の違いや、熱膨張率の差により体積変動量が異なる等の影響があるからである。相異する材料を用いた場合に生じる問題は、材料固有の本質的な特性に起因するものであるが、これまでに、この点を解決し、低複屈折、高透過率、反りの低減、表面耐擦傷性など、次世代ディスクに要求される様々な特性を同時に満たす光透過層は開発されていない。

また、光ディスクの高密度化に伴い、光透過層表面に数 μ m程度の 凹凸が生じると、読み取り時にエラーが発生して記録情報を正確に読 み取ることが困難となるため、良好な表面平滑性を有する光透過層用

20

フィルムが要求されている。一方で、良好な表面平滑性を有するフィルムは基材にハリツキを起こしてしまい離型性が悪化し、その結果、作業性が悪く、収率が低下する等の問題を有していた。しかし、基材からフィルムを剥離し易くするために、基材に離型処理等を施すとフィルムの表面平滑性が損なわれてしまう。

例えば、フィルムを原反(基材層)から剥がすこと無く、フィルムを原反と共にそのまま巻き取って形成されるフィルム巻層体は、表面 平滑性を維持してフィルムを巻き取ることが可能であるが、原反から フィルムを剥離することが困難になってしまう。

10 本発明は、光ディスク等の光学部品の高容量高品質化に伴い、その 光透過層として主に適用される光学部品用フィルムに要求されてい る特性を付与し、上記した種々の問題を解決するために為されたもの である。

つまり、本発明は、400nm程度の短波長の光透過率が高く、低 15 複屈折であり、可撓性に優れ、なおかつ長期に亘って使用した際の反 り発生を防止するこのできる光学部品用フィルム、これを用いたフィ ルム巻層体、光学部品及び光ディスクを得ることを目的とする。

また、本発明は、上記に加え、実用時の表面耐擦傷性が優れた光学 部品用フィルム、これを用いたフィルム巻層体、光学部品及び光ディ スクを得ることを目的とする。

さらに、本発明は、上記光学部品用フィルムを巻層体とする場合の、原反基材層と光透過層フィルムの離型性および表面平滑性を両立させうる光学部品用フィルム、これを用いたフィルム巻層体、光学部品及び光ディスクを得ることを目的とする。

25 本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究した結果、光

15

透過層として、熱可塑性樹脂又はビニル系重合体を主成分とし、当該 熱可塑性樹脂又はビニル系重合体の、動的粘弾性測定における損失弾 性率と貯蔵弾性率との比率の30℃から80℃までの積算値を所定 の値に規定することにより、低複屈折かつ高光透過率の光透過層を得ることができ、かつ、光透過層を他の異種材料に貼り合わせた際の反り発生を低減できることを見出し、本発明を完成させたものである。また、上記のような特性を有する樹脂が、主としてビニル重合体からなる場合、該ビニル重合体に特定の官能基を組み合わせて導入することで、官能基の相互作用により分子内に水素結合が形成されて架橋 構造と疑似した構造を持たせることが可能であり、光学部品用フィルムに新たな性能、特に、光学特性及び折り曲げ加工性を付与することができると共に、これを光ディスクの光透過層等、特に高密度DVDディスクの光透過層として使用すると、光ディスクの反りをも低減することができることを見出し、本発明の完成に至ったものである。

なお、ビニル系重合体は、一般に熱可塑性樹脂であるが、本発明に おいて、ビニル系重合体を熱可塑性樹脂と併記した理由は、本発明に おけるビニル系重合体が、熱可塑性を呈するものに限られず、場合に より硬化反応を伴う、硬化性の挙動を示すものも含むことを意図して いる。

20 また、上記ビニル系重合体として、好ましくは特性の異なる2種以上のビニル系重合体を混合し、ビニル系重合体の相互間に擬似的な架橋構造を形成させることにより、単独のビニル系重合体では得られない複数の特性を持たせることが可能となり、さらには相反する特性を同時に持たせることも可能である。例えば、2種のビニル系重合体を25 混合する際、耐熱性が良好であり正複屈折である一方のビニル系重合

15

20

体と、柔軟性を有し負複屈折である他方のビニル系重合体と、を使用して、両者のビニル系重合体を混合する。すると、混合物中に擬似架橋が形成されて、混合後のビニル系重合体は、耐熱性及び柔軟性の特性が良好となり、正負複屈折を相殺してゼロ複屈折化して低複屈折となり、単独のビニル系重合体では得られない、相反する特性を両立することが可能となる。

また、本発明者らは、光ディスクに適用する光透過層及び支持基盤の各熱膨張量を種々変えて反り発生を鋭意研究した結果、支持基盤と光透過層との熱膨張量を所定の範囲に規定することにより、光ディスクの反りの発生を低減できることを見出し、本発明を完成させたものである。

また、光透過層上にハードコート層を形成することにより、実使用 時の傷つきやすさをも防止することができる。

さらに、光透過層を形成する熱可塑性樹脂又はビニル系重合体溶液中に、透明性を阻害しないシリコーン樹脂を離型剤として最適量添加することにより、および/または光透過層を形成する熱可塑性樹脂又はビニル系重合体中のポリマ全体に占める低分子量ポリマの量を所定量以下に低減することにより、光透過層の透明性および強度はもちろんのこと、表面平滑性を損なうこと無く、原反からの離型性が良好な光透過層を得られるようになることを見出し、本発明を完成させたものである。

すなわち、本発明は、下記(1)~(43)に記載の事項をその特徴とする。

(1) 周波数 1 0 H z 、昇温速度 3 ℃/min、測定モードを引張り 25 として測定した動的粘弾性測定における損失弾性率と貯蔵弾性率の

比率の30℃から80℃までの積算値が2以上であり、熱可塑性樹脂から主として成る光透過層を有することを特徴とする光学部品用フィルム。

- (2) 周波数 1 0 H z 、昇温速度 3 ℃ / min、測定モードを引張りとして測定した動的粘弾性測定における損失弾性率と貯蔵弾性率の比率の 3 0 ℃から 8 0 ℃までの積算値が 2 以上であり、ビニル系重合体から主として成る光透過層を有することを特徴とする光学部品用フィルム。
- (3)前記ビニル系重合体は、分子内に少なくとも1種のプロトン 10 供与性原子団を含むビニル系重合体Aと、分子内に少なくとも1種の プロトン受容性原子団を含むビニル系重合体Bとを含み、前記プロト ン供与性原子団とプロトン受容性原子団との間に分子間水素結合に よる擬似的な架橋が形成されていることを特徴とする前記記載の光 学部品用フィルム。
- (4)前記ビニル系重合体Aは、分子内にカルボキシル基、水酸基又はフェノール性水酸基の中から選択される1種以上の官能基を有するビニル系単量体を含む単量体混合物を重合させて得られた重合体であり、前記ビニル系重合体Bは、分子内に窒素原子を有するビニル系単量体を含む単量体混合物を重合させて得られた重合体であり、かつ、前記ビニル系重合体A及び前記ビニル系重合体Bのいずれか一方のガラス転移温度が25℃未満であることを特徴とする前記記載の光学部品用フィルム。
 - (5)前記熱可塑性樹脂又は前記ビニル系重合体は、アクリル系樹脂であることを特徴とする前記記載の光学部品用フィルム。
- 25 (6)前記熱可塑性樹脂又は前記ビニル系重合体中に、フェノール

系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止 剤及び光安定剤の中から選択される少なくとも1種以上の化合物が 含有されることを特徴とする前記記載の光学部品用フィルム。

- (7)波長405nmにおける光透過率が、87%以上であること5 を特徴とする前記記載の光学部品用フィルム。
 - (8) 前記光透過層の膜厚が15~250μmであり、膜厚精度が ±2.0μm以内であることを特徴とする前記記載の光学部品用フィ ルム。
- (9)前記光透過層の複屈折が20nm以下であることを特徴とす 10 る前記記載の光学部品用フィルム。
 - (10)前記光透過層上に鉛筆硬度が3H以上であるハードコート層が形成されていることを特徴とする前記記載の光学部品用フィルム。
- (11) 前記ハードコート層の膜厚が $0.5 \sim 8 \mu$ mであり、膜厚 15 精度が $\pm 1.0 \mu$ m以内であることを特徴とする前記記載の光学部品 用フィルム。
 - (12) 前記ハードコート層が、架橋構造体であることを特徴とする前記記載の光学部品用フィルム。
- (13)前記架橋構造体が、シリコーン系架橋構造体またはアクリル 20 系架橋構造体であることを特徴とする前記記載の光学部品用フィル ム。
 - (14)前記ハードコート層が、シリコーン系熱可塑性樹脂を 0. 2~10.0重量%含むことを特徴とする前記記載の光学部品用フィルム。
- 25 (15) 前記光透過層上に積層され、使用時には剥離除去される基

15

材層を有することを特徴とする前記記載の光学部品用フィルム。

- (16)前記基材層は、前記光透過層と接する塗工面が離型処理され、その表面平滑性が20nm以下であること特徴とする前記記載の光学部品用フィルム。
- 5 (17)前記光透過層がシリコーン樹脂を含有することを特徴とする前記記載の光学部品用フィルム。
 - (18)前記光透過層の熱可塑性樹脂又は前記ビニル系重合体は、 ゲル浸透クロマトグラフィにより測定された標準ポリスチレン換算 の分子量が1万以下である低分子ポリマの占める量がポリマ全体に 対して10重量%以下であることを特徴とする前記記載の光学部品 用フィルム。
 - (19) 前記光透過層の熱可塑性樹脂又は前記ビニル系重合体は、相反する特性を有すると共にガラス転移温度がそれぞれ異なるビニル系重合体Aとビニル系重合体Bとを少なくとも混合したビニル系重合体であり、当該ビニル系重合体A及び当該ビニル系重合体Bのうち、ガラス転移温度が25℃以上である、いずれか一方の重合体の標準ポリスチレン換算した重量平均分子量が70,000以上であることを特徴とする前記記載の光学部品用フィルム。
- (20)前記基材層は、本質的にポリエステル樹脂から成ることを 20 特徴とする前記記載の光学部品用フィルム。
 - (21)25 $^{\circ}$ C、離型速度100mm/秒の条件下において、前記基材層から前記光透過層を剥離した際のはりつきによるはがし残りが1m $^{\circ}$ 当たり3ヶ所以下であることを特徴とする前記記載の光学部品用フィルム。
- 25 (22)前記光透過層の25℃におけるPETに対する静摩擦係数

- が 0.42以下であることを特徴とする前記記載の光学部品用フィルム。
- (23) 前記光透過層上に、接着層が形成されていることを特徴と する前記記載の光学部品用フィルム。
- 5 (24) 前記光透過層および前記接着層の2層の膜厚が30~30 0μmであり、膜厚精度が±2.0μm以内であることを特徴とする 前記記載の光学部品用フィルム。
 - (25) 前記光透過層が、光ディスクの光透過層用であることを特 徴とする前記記載の光学部品用フィルム。
- 10 (26)前記記載の光学部品用フィルムをロール形状に巻き取り形成されたことを特徴とするフィルム巻層体。
 - (27) 前記記載の光学部品用フィルムを光透過層として適用したことを特徴とする光学部品。
- (28)前記光透過層は、接着層を介して貼り付けられ、該光透過層 15 と接着層との屈折率差が 0.1以下であることを特徴とする前記記載 の光学部品。
 - (29) 光ディスクであることを特徴とする前記記載の光学部品。
 - (30) 前記光ディスクが高密度 DVD であり、その記録容量が20 GB以上であることを特徴とする前記記載の光学部品。
- 20 (31)支持基盤の少なくとも一方の面に記録層、接着層及び光透 過層が順次積層された光ディスクであって、前記光透過層の30℃~ 80℃の一軸方向における熱膨張量に対する、前記支持基盤の30℃~ ~80℃の一軸方向における熱膨張量である熱膨張比が0.75~1. 25の範囲内であり、かつ、当該光透過層は熱可塑性樹脂から主とし
 25 て成ることを特徴とする光ディスク。

15

- (32) 前記光透過層の複屈折が20nm以下であり、厚さが $15\mu m \sim 250\mu m$ であることを特徴とする前記記載の光ディスク。
- (33)前記光透過層の波長405nmにおける光透過率が、87% 以上であることを特徴とする前記記載の光ディスク。
- 5 (34)前記熱可塑性樹脂は、ビニル系重合体であることを特徴とする前記記載の光ディスク。
 - (35)前記ビニル系重合体は、分子内に少なくとも1種のプロトン供与性原子団を含むビニル系重合体Aと、分子内に少なくとも1種のプロトン受容性原子団を含むビニル系重合体Bとを含み、前記プロトン供与性原子団とプロトン受容性原子団との間に分子間水素結合による擬似的な架橋が形成されていることを特徴とする前記記載の光ディスク。
 - (36)前記ビニル系重合体Aは、分子内にカルボキシル基、水酸基又はフェノール性水酸基の中から選択される1種以上の官能基を有するビニル系単量体を含む単量体混合物を重合させて得られた重合体であり、前記ビニル系重合体Bは、分子内に窒素原子を有するビニル系単量体を含む単量体混合物を重合させて得られた重合体であり、かつ、前記ビニル系重合体A及び前記ビニル系重合体Bのいずれか一方のガラス転移温度が25℃未満であることを特徴とする前記記載の光ディスク。
 - (37)前記ビニル系重合体は、アクリル樹脂であることを特徴とする前記記載の光ディスク。
- (38)前記熱可塑性樹脂中に、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤及び光安定剤の中が 5選択される少なくとも1種以上の化合物が含有されることを特徴

とする前記記載の光ディスク。

- (39)前記光透過層と前記接着層との屈折率差が0.1以下であることを特徴とする前記記載の光ディスク。
- (40)前記支持基盤は、主としてポリカーボネートから成ることを特徴とする前記記載の光ディスク。
 - (41) 前記支持基盤の厚さは、 $0.4mm\sim1.2mm$ であることを特徴とする前記記載の光ディスク。
 - (42)前記光透過層上にさらに鉛筆硬度が3H以上であるハード コート層が形成されていることを特徴とする前記記載の光ディスク。
- 10 (43)記録容量が20GB以上の高密度DVDであることを特徴 とする前記記載の光ディスク。

本出願は、同出願人により先にされた日本国特許出願、すなわち、2002-353919号(出願日2002年12月5日)、2002-353928号(出願日2002年12月5日)、2002-376753938号(出願日2002年12月5日)、2002-376721号(出願日2002年12月26日)、2002-376750号(出願日2002年12月26日)、2003-00472号(出願日2003年1月6日)、および2003-059388号(出願日2003年3月6日)に基づく優先権主張を伴うものであって、これらの明細書を参照のためにここに組み込むものとする。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施形態における、高密度DVDの一部の構造を 示す斜視図である。

25 図 2 は、図 1 に示した高密度 D V D の一部の構造を示す断面図である。

図3は、従来例における、DVDの構造を概略的に説明するためにDVDの一部を拡大した斜視図である。

図4は、図3に示したDVDの断面図である。

5 発明を実施するための好ましい形態

本発明の光学部品用フィルムにおける光透過層を構成する熱可塑性樹脂又はビニル系重合体としては、フィルムに加工したときに上述した条件で測定した動的粘弾性測定における損失弾性率と貯蔵弾性率の比率の30℃から80℃までの積算値が2以上となる特性を付与できる樹脂であれば如何なる樹脂であっても使用することができる。通常は、熱可塑性樹脂又はビニル系重合体自体の∑tanδが上記の値となるものを用いることにより調整できる。

熱可塑性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ビニル系重

合体、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、セルロース樹脂等の中から適宜選択することが可能であり、例示した樹脂中、変性のし易さ、透明性及び複屈折等の諸特性の観点からビニル系重合体であることが好ましく、ビニル系重合体としては、特にアクリル酸又はメタクリル酸のエステルを主な単量体として製造される(メタ)アクリル系重合体であることが、透明性などのフィルム特性の面から特に好ましい。

アクリル樹脂は、反応性の2重結合を有する単量体を重合すること により得ることができ、特に制限されるものではなく、例えば、アク リル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 10 n-ブチル、アクリル酸 i-ブチル、アクリル酸 t-ブチル、アクリ ル酸ペンチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキ シル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オ クタデシル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸フェニル、アク リル酸ベンジル、アクリル酸ナフチル、アクリル酸グリシジル、アク 15 リル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル 酸メチルシクロヘキシル、アクリル酸トリメチルシクロヘキシル、ア クリル酸ノルボルニル、アクリル酸ノルボルニルメチル、アクリル酸 シアノノルボルニル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ボルニル、 アクリル酸メンチル、アクリル酸フェンチル、アクリル酸アダマンチ 20 ル、アクリル酸ジメチルアダマンチル、アクリル酸トリシクロ[5. 2. 1. $0^{2,6}$] デカー8ーイル、アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. $0^{2,6}$] デカー4ーメチル、アクリル酸シクロデシル等のアクリ ル酸エステル類、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタ クリル酸nーブチル、メタクリル酸iーブチル、メタクリル酸tーブ 25

チル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリ ル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸 ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸ブトキシエチル、 メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ナフチル、メタクリル酸グリシ ジル、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、 メタクリル酸メチルシクロヘキシル、メタクリル酸トリメチルシクロ ヘキシル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸ノルボルニルメ チル、メタクリル酸シアノノルボルニル、メタクリル酸フェニルノル ボルニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ボルニル、メタ 10 クリル酸メンチル、メタクリル酸フェンチル、メタクリル酸アダマン チル、メタクリル酸ジメチルアダマンチル、メタクリル酸トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}]デカー8ーイル、メタクリル酸トリシクロ[5. 2.1.0^{2,6}] デカー4ーメチル、メタクリル酸シクロデシル等の メタクリル酸エステル類、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 15 α - フルオロスチレン、 α - クロルスチレン、 α - ブロモスチレン、 フルオロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、メチルスチレ ン、メトキシスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリル酸カルシウ ム、アクリル酸バリウム、アクリル酸鉛、アクリル酸すず、アクリル 酸亜鉛、メタクリル酸カルシウム、メタクリル酸バリウム、メタクリ 20 ル酸鉛、メタクリル酸すず、メタクリル酸亜鉛等の (メタ) アクリル 酸金属塩、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和脂肪酸、アクリロニ トリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、Nーメチル マレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N $i-\mathcal{T}$ ロピルマレイミド、 $N-\mathcal{T}$ チルマレイミド、 $N-i-\mathcal{T}$ チルマ レイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N 25

ーシクロヘキシルマレイミド、Nーベンジルマレイミド、Nーフェニルマレイミド、Nー (2ークロロフェニル) マレイミド、Nー (4ークロロフェニル) マレイミド、Nー (4ークロロフェニル) マレイミド、Nー (2ーメチルフェニル) マレイミド、Nー (2ーエ チルフェニルマレイミド、Nー (2ーメトキシフェニル) マレイミド、Nー (2, 4, 6ートリメチルフェニル) マレイミド、Nー (4ーベンジルフェニル) マレイミド、Nー (2, 4, 6ートリブロモフェニル) マレイミド、2, 2, 6, 6, ーテトラメチルピペリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6ーテトラメチルーNーメチルピペリジルメ10 タクリレート等が挙げられる。また、これらは単独で又は2種以上組み合わせて使用することができ、例示したものに制限されることはない。

さらに、熱可塑性樹脂中に、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤及び光安定剤の中から選択される少なくとも1種以上の化合物を含有することが好ましい。例えば、酸化防止剤として、フェノール系、ホスファイト系及びチオエーテル系の各酸化防止剤を使用することができ、光安定剤としては、熱可塑性樹脂の透明性、低複屈折性を低下させない限り特に制限されず、具体的には以下に示す化合物を適用することができる。

20 フェノール系酸化防止剤としては、熱可塑性樹脂の透明性、低複屈 折性を低下させない限り特に制限はない。例えば、以下の構造式(1) ~構造式(8)に示す酸化防止剤を用いることができる。

構造式(1)

構造式(2)

$$CH_3$$
 H_3C
 CH
 CH
 CH
 CH_2
 CH_2
 CH_2
 CH_3
 CH_2
 CH_3
 CH_4
 CH_2
 CH_5
 CH_5
 CH_6
 CH_7
 CH_8
 CH_8

構造式(3)

構造式(4)

$$CH_3$$
 CH_2 CH_3 CH_2 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_4 CH_3 CH_5 CH_5

ホスファイト系酸化防止剤としては、熱可塑性樹脂の透明性及び複屈折性を低下させない限り特に制限はなく、例えば、以下の構造式(9)~構造式(21)に示す酸化防止剤を用いることができる。

構造式(11)

$$C_{13}H_{27}-O$$
 $C_{13}H_{27}-O$
 $C_{13}H_{27}-O$
 $C_{13}H_{27}-O$
 $C_{13}H_{27}-O$
 $C_{13}H_{27}-O$
 $C_{13}H_{27}-O$
 $C_{13}H_{27}-O$
 $C_{13}H_{27}-O$
 $C_{13}H_{27}-O$
 $C_{13}H_{27}-O$

構造式(14)

構造式 (21)

チオエーテル系酸化防止剤としては、熱可塑性樹脂の透明性及び複屈折性を低下させない限り特に制限はなく、例えば、以下の構造式(22)~構造式(24)に示す酸化防止剤を用いることができる。

RS-C-C-C-C-O-S-H₂ H₃C
$$H_2$$
 H_2 H_2 H_2 H_2 H_2 H_3 H_4 H_5 H_5 H_5 H_5 H_5 H_5 H_5 H_5 H_5 H_6 H_7 H_8 H

$$S = \begin{pmatrix} H_2 & O \\ -C - C - C - C - O - C_{13}H_{27} \end{pmatrix}_3$$

構造式 (23)

構造式(24)

また、本発明に用いる光安定剤としては、例えば、以下の構造式(25)~構造式(34)に示す光安定剤を使用することができる。

構造式(27)

構造式(28)

$$H_3C$$
 H_3C H_2 CH_3 H_3C H_3C H_2 CH_3 H_3C H_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

10

15

$$\begin{array}{c} CH_{3} \stackrel{R}{\ \ \ } CH_{3} \\ H_{3}C \\ \hline \\ H_{3}C \\ \hline \\ R-N \\ H_{3}C \\ \hline \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ \hline \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ \hline \\ CH_{3} \\$$

構造式(34)

上記酸化防止剤及び光安定剤の添加剤は、単独又は2種以上を併用 することができる。添加剤の量は必要に応じて決定することができ、 一般に、フィルムの製造に用いられる樹脂組成物の固形分に対して、 1. 0重量%以下添加することが好ましく、特に0. 01重量%以上 添加することが好ましい。添加剤の量が1.0重量%を超えると、熱 可塑性樹脂の透明性が低下する傾向があるからである。特に、加熱溶 融してフィルムを作製する際には、上記に例示した酸化防止剤を添加 することが望ましい。酸化防止剤を添加しないと、加工時に酸化劣化 による着色が生じてしまい、樹脂組成物の透明性を低下させる恐れが あるからである。しかし、加工時に比較的低温 (200℃程度以下) で加工できる場合は、酸化防止剤を添加しなくても良い。光安定剤は、 熱可塑性樹脂の光安定性に応じて添加することができる。脂肪族アル コール、脂肪酸エステル、フタル酸エステル、トリグリセライド類、 フッ素系界面活性剤、高級脂肪酸金属塩などの離型剤、その他滑剤、 可塑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、重金属不活性化剤など を添加するものであっても良い。

本発明におけるアクリル樹脂(ビニル系重合体)の製造には、上記 材料を用いて、塊状重合、懸濁重合、乳化重合及び溶液重合等の既存 の方法を適用することができる。

重合を行う際に重合開始剤を用いるが、重合開始剤としては、過酸 化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジー t ーブチルパーオキシへキサ ヒドロテレフタレート、t ーブチルパーオキシー2ーエチルへキサノ エート、1,1ーtーブチルパーオキシー3,3,5ートリメチルシ クロヘキサン等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスー4ーメトキシー2,4ージメチルバレロニトリル、アゾビスシ ロクヘキサノンー1ーカルボニトリル、アグジベンゾイル等のアゾ化 合物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性触媒及び過酸 化物あるいは過硫酸塩と還元剤の組み合わせによるレドックス触媒 等、通常のラジカル重合の際に使用できる重合開始剤であればいずれ も使用することができ、ここに例示したものに限定されない。また、 重合開始剤は、樹脂の製造に用いる単量体の総量に対して0.01重量%~10重量%の範囲で使用することが好ましい。

さらに、分子量調整剤として、メルカプタン系化合物、チオグリコール、四塩化炭素及びαーメチルスチレンダイマー等を必要に応じて添加することができ、ここに例示した分子量調整剤に限定されるものではない。

熱重合により重合する場合には、重合温度を0 \mathbb{C} \sim 2 0 0 \mathbb{C} 0 \mathbb{C} の範囲で適宜選択することができ、特に、5 0 \mathbb{C} \sim 1 2 0 \mathbb{C} 0 \mathbb{C} の範囲とすることが好ましい。

本発明における熱可塑性樹脂としてアクリル樹脂を用いた場合、ア 25 クリル樹脂の分子量について特に制限はないが、強靱性及び耐熱性の 点から重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し標準ポリスチレン検量線を用いて換算した値)が10,000~1,000,000の範囲であることが好ましい。

アクリル樹脂の欠点である可とう性不足を改善する目的で、屈折率が同一のゴム粒子を添加することや柔軟性の高いアクリル樹脂をブレンドすることもできる。例えば、柔軟性の高いアクリル樹脂をブレンドする方法としては、特開2002-3319号公報あるいは特開2002-38036号公報に記載の方法が知られており、電子受容性の原子団を有するアクリル樹脂と電子供与性の原子団を有するアクリル樹脂をで分子間水素結合を形成することにより、透明性の高いアクリル樹脂組成物を得ることができる。

5

10

15

20

25

また、光透過層として、熱可塑性または硬化性のビニル系重合体を主としてなるものを用いる場合、少なくとも1種のプロトン供与性原子団を有するビニル系重合体Aと、少なくとも1種のプロトン受容性原子団を有するビニル系重合体Bとを含む混合物であることが好ましく、これにより、両原子団の間で、分子間水素結合により擬似的な架橋が形成される。また、ビニル系重合体はアクリル系樹脂であることが特に好ましい。なお、ここで「擬似的な」と表現したが、疑似とは、熱(熱分解温度以下)又は溶剤等により架橋構造が切断され、温度を下げるか又は溶剤を除去することにより再び架橋構造が形成されると推定できるためである。このように2種以上のビニル系重合体を混合し、これを光透過層フィルムとして形成することにより、1種のビニル系重合体からフィルムとした場合には得ることができない複数の特性を待たせることが可能となる。例えば、耐熱性が良好であるビニル系重合体と、靱性を有するビニル系重合体とを混合して擬似

架橋を形成することにより、耐熱性及び靱性の特性を両立させることができる。以下に、ビニル系重合体A及びビニル系重合体Bについて詳細に説明する。

[ビニル系重合体A]

5 ビニル系重合体Aは、少なくとも1種のプロトン供与性原子団を有するビニル系単量体を重合することにより得ることができ、透明性、 複屈折等の光学特性を損なわない限り特に制限はない。

上記プロトン供与性原子団としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、水酸基、フェノール性水酸基、メルカプト基、

10 チオフェノール性メルカプト基、1級アミノ基、2級アミノ基などの 官能基を挙げることができ、好ましくはカルボキシル基、水酸基又は フェノール性水酸基の官能基を有するものである。

上記のようなプロトン供与性原子団を有するビニル系単量体とし ては、特に限定されないが、例えば、アクリル酸、2-ヒドロキシエ チルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒド 15 ロキシブチルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、 2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイ ロキシエチルー2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-アクリロイ ロキシエチルアシッドホスフェート、2-ヒドロキシ-3-アクリロ イロキシプロピルアクリレート、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチ 20 ルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒ ドロキシブチルメタクリレート、2-メタクリロイロキシエチルコハ ク酸、2-メタクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-メ タクリロイロキシエチルー2ーヒドロキシプロピルフタレート、2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、2ーヒドロキシー 25

3ーメタクリロイロキシプロピルアクリレート、ビニルフェノール、 ビニル安息香酸、安息香酸ビニル及びそれらの誘導体等が挙げられる。

分子内に少なくとも1種のプロトン供与性原子団を有するビニル系単量体と他のビニル系単量体を共重合する場合、プロトン供与性原子団を有するビニル系単量体は、ビニル系単量体の総量に対して、0.2 モル%以上共重合することが好ましく、また、0.5 モル%以上共重合することが特に好ましい。0.2 モル%未満になると、ビニル系重合体A及びビニル系重合体B間の分子間水素結合点が少なくなることから溶解性が悪くなり、得られる樹脂組成物の透明性が損なわれる傾向がある。上限は特にないが、一般に30モル%以下とされる。

また、ビニル系重合体Aの製造には、上記の材料を用いて、塊状重合、懸濁重合、乳化重合及び溶液重合等の既存の方法を適用することができる。

15 重合を行う際には、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジー t ーブチルパーオキシへキサヒドロテレフタレート、t ーブチルパーオキシー2ーエチルへキサノエート、1,1-t ーブチルパーオキシー3,3,5-トリメチルシクロへキサン等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロ20 ニトリル、アゾビスー4ーメトキシー2,4ージメチルバレロニトリル、アゾビスシロクへキサノンー1ーカルボニトリル、アゾジベンゾイル等のアゾ化合物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性触媒及び過酸化物あるいは過硫酸塩と還元剤の組み合わせによるレドックス触媒等、通常のラジカル重合に使用できるものはいずれも生まるであることができ、ここに示したものに制限されるものではない。

重合開始剤は、ビニル系重合体の製造に用いる単量体の総量に対して 0.01~10重量%の範囲で使用されることが好ましい。

さらに、分子量調整剤として、メルカプタン系化合物、チオグリコール、四塩化炭素、αーメチルスチレンダイマー等を必要に応じて添加することができる。また、ここに示したものに限定されるものではない。

熱重合による場合、重合温度は、 $0 \sim 2 \ 0 \ 0$ での間で適宜選択することができ、 $5 \ 0 \sim 1 \ 2 \ 0$ ℃が好ましい。

本発明のビニル系重合体Aは、その分子量について特に制限はない が、強靱性、耐熱性の点から重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し標準ポリスチレン検量線を用いて換算した値)が10,000~1,000,000の範囲のものが好ましく、100,000~1,000,000がより好ましい。
[ビニル系重合体B]

15 ビニル系重合体 B は、少なくとも 1 種のプロトン受容性原子団、好ましくは窒素原子を有する原子団を有するビニル系単量体を重合することによって得ることができ、透明性、複屈折等の光学特性を損なわない限り特に制限はない。

上記プロトン受容性原子団としては、例えば、カルボニル基、スル 20 ホニル基、ホスホリル基、シアノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、含窒素複素環基などの官能基などを挙げることができ、好ましくは、2級アミノ基、3級アミノ基又は含窒素複素環基の官能基を有するものである。

上記のようなプロトン受容性原子団を有するビニル系単量体とし 25 ては、例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノ

20

25

エチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2,2,6,6ーテトラメチルNーメチルピリミジルメタクリレート、2,2,6,6ーテトラメチルNーメチルピリミジルアクリレート、5,2,6,6ーテトラーNーメチルピペリジルメタクリレート、2,2,6,6ーテトラメチルピペリジルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、Nージメチルアクリルアミド、Nージエチルアクリルアミド、Nージメチルメタクリルアミド、Nージエチルメタクリルアミド等の(メタ)ア クリルアミド類、ビニルピリジン及びその誘導体等が挙げられる。また、ここに示したものに限定されるものではない。

また、ビニル系重合体Bの分子中に少なくとも1種のプロトン受容性原子団を導入するための単量体の使用量としては、ビニル系重合体Bを構成するビニル系単量体の総量に対して、0.2 モル%以上共重合することが好ましく、0.5 モル%以上共重合することがより好ましく、1.0 モル%以上共重合することがさらに好ましい。0.2 モル%未満であると、ビニル系重合体A及びビニル系重合体B間の分子間水素結合点が少なくなることから溶解性が悪くなり、得られる樹脂組成物の透明性が損なわれる傾向があるからである。上限は特にないが、一般に30モル%以下とされる。

ビニル系重合体Bの製造には、上記の材料を用い塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の既存の方法を適用することができる。

重合を行う際には、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤 としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジー t ープチルパ ーオキシヘキサヒドロテレフタレート、t ープチルパーオキシー2ー

10

15

20

エチルへキサノエート、1,1-t-ブチルパーオキシー3,3,5
ートリメチルシクロヘキサン等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスー4ーメトキシー2,4ージメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノンー1ーカルボニトリル、アゾジベンゾイル等のアゾ化合物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性触媒及び過酸化物あるいは過硫酸塩と還元剤の組み合わせによるレドックス触媒等、通常のラジカル重合に使用できるものはいずれも使用することができる。また、ここに示したものに限定されるものではない。重合開始剤は、ビニル系重合体Bの製造に用いる単量体の総量に対して0.01重量%~10重量%の範囲で使用することが好ましい。

さらに、分子量調整剤として、メルカプタン系化合物、チオグリコール、四塩化炭素、αーメチルスチレンダイマー等を必要に応じて添加することができる。また、ここに示したものに限定されるものではない。

熱重合による場合、重合温度は、 $0 \sim 2 \ 0 \ 0$ \mathbb{C} の間で適宜選択することができ、 $5 \ 0 \sim 1 \ 2 \ 0$ \mathbb{C} が好ましい。

本発明のビニル系重合体Bは、その分子量について特に制限はないが、強靱性、耐熱性の点から重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し標準ポリスチレン検量線を用いて換算した値)は、10,000~1,000,000がより好ましい。 ことが好ましく、50,000~1,000,000がより好ましい。 [ビニル系重合体A及びビニル系重合体Bの混合]

本発明における光透過層に好ましく用いられるビニル系重合体は、 25 上記のビニル系重合体Aとビニル系重合体Bとを混合することによ り得ることができる。可撓性又は耐熱性を向上させる目的で、その他 のビニル系重合体を適宜添加することもできる。

ビニル系重合体Aとビニル系重合体Bとを混合する方法は、溶融混 練法、ワニスプレンド法など特に方法は問わない。

5 上記ビニル系重合体Aとビニル系重合体Bの混合比率は、得られる 樹脂組成物の透明性を確保できるのであれば、特に制限はないが、強 靱性、耐熱性、透明性の点から、ビニル系重合体Aとビニル系重合体 Bとの各々の水素結合を形成できる原子団のモル比を、15対1~1 対15の混合比で混合することが好ましい。

また、本発明において、ビニル系重合体Aとビニル系重合体Bのガ 10 ラス転移温度は異なることが好ましく、さらには一方のガラス転移温 度が25℃未満であり、他方のガラス転移温度が25℃以上であるこ とがより好ましい。このように相違するガラス転移温度を有するビニ ル系重合体A及びビニル系重合体Bを混合することにより、得られる 15 ビニル重合体に耐熱性及び靭性を付与することができる。上記の温度 条件から外れた場合、室温において靭性を付与できず、熱変形してし まうという問題が生じうる。ガラス転移温度は上記の条件を満たす温 度範囲であれば特に問題はないが、好ましくは一方が10℃以下、他 方が50℃以上であり、さらに好ましくは一方が0℃以下、他方が8 0℃以上とする。なお、本発明において、ガラス転移温度はDVA (動 20 的粘弾性測定)、TMA、DSC法等により測定することができるが、 DVA(動的粘弾性測定)を基準とすることが好ましく、後述する実 施例でもDVAで測定している。

上述したガラス転移温度の条件を満たすために、分子内に少なくと 25 も1種のプロトン供与性原子団を含むビニル系重合体Aと、分子内に 少なくとも1種のプロトン受容性原子団を含むビニル系重合体Bとのそれぞれに対して、他のビニル系重合体を共重合させることができる。使用できる単量体としては、得られるビニル系重合体の透明性を損なわないものであれば特に限定されず、例えば、上述したアクリル樹脂の単量体を挙げることが出来る。

5

10

15

20

25

また、必要に応じて上記ビニル系重合体に任意の成分を加えることができる。例えば、劣化防止、熱的安定性、成形性、加工性などの観点から、上述したフェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系などの抗酸化剤、光安定剤、脂肪族アルコール、脂肪酸エステル、フタル酸エステル、トリグリセライド類、フッ素系界面活性剤、高級脂肪酸金属塩などの離型剤、その他滑剤、可塑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、重金属不活性化剤などを添加してもよい。

熱可塑性樹脂又はビニル系重合体から光透過層となるフィルムを作製する方法は、フィルムの透明性、低複屈折性を低下させない限り特に制限されるものではなく、例えば、熱可塑性樹脂又はビニル系重合体を溶媒に溶解し、基材となる、好ましくはポリエステル樹脂フィルム上に塗布、乾燥して作製しても良く、また、熱可塑性樹脂又はビニル系重合体を加熱溶融し、射出成形して作製することができる。他の方法として、熱可塑性樹脂又はビニル系重合体を加熱溶融し、押出し成形して作製しても良く、また、熱可塑性樹脂又はビニル系重合体を加熱溶融し、押出し成形して作製しても良く、また、熱可塑性樹脂又はビニル系重合体を加熱溶融して圧縮成形により製造しても良い。

また、用いる溶媒としては、熱可塑性樹脂又はビニル系重合体が溶解するものであれば特に制限はなく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、NMP、ジメチルアセトアミド等を用いるこ

25

ζ.

とができる。ここに示したものは一例でありこれらに制限されるものではない。また、特にガラス、アルミ又は銅などの金属に対する密着性が高いため、フィルムの作成においてはキャスト基板の選択が重要である。特に限定されないが、具体的には、ステンレス、PETフィルム、テフロン(登録商標)フィルム等が選択できるが、熱可塑性樹脂又はビニル系重合体との密着性が低いものであることが好ましい。このようにして得られた本発明のフィルムを構成する光透過層は、強靱でかつ柔軟性を有しており、機械特性に優れており、折り曲げ加工性も良好である。

10 本発明の光学部品用フィルムは、波長405mmにおける光透過率が87%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。光透過率が87%未満になると、記録層からの反射光が光透過層を通過する際に吸収され、信号強度が低下してしまうからである。光透過率を87%以上とするために、例えば、紫外線を吸収する添加 利を用いないこと又は樹脂を構成する単量体に紫外線吸収帯を持たないもののみを用いることにより調整することができる。

また、本発明の光学部品用フィルムにおける光透過層の厚さは、 $15\sim250\mu$ mの範囲とすることが好ましく、 $25\sim200\mu$ mの範囲とすることが好ましく、 $35\sim150\mu$ mの範囲とすることが特に好ましい。フィルム厚さが 15μ m未満になると強靱性が低下し、加工時の作業性が悪化する傾向があり、逆に、 250μ mを超えると溶剤、モノマ等の揮発性物質が残存しやすく特性の良好なフィルムが得られないからである。なお、フィルムの厚さの測定は、レーザーフォーカス変位計(キーエンス製、LT-8010)を用いて、任意の大きさ(例えば $1cm^2\sim1000cm^2$ の面内)について、全体か

ら適切に(例えば25~1000点)測定点を選択して測定し、その 平均値を厚さとすることができる。

また、本発明の光学部品用フィルムは、膜厚精度が±2.0μm以 内、幅15μmにおける凹凸が5nm以下、かつ、ヘイズが1%未満 であることが好ましい。膜厚精度は±1.5μm以内であることがよ り好ましく、ヘイズは0.5%未満であることがより好ましい。膜厚 精度は、例えば、フィルムに加工する際に、塗工により製造する場合 は、塗工機のコータ精度及び駆動の安定性を向上させること、溶融押 し出しにより製造する場合は、押し出し金型のクリアランスの精度を 上げること及び駆動系の安定性を向上させることにより調整するこ 10 とができ、表面平滑性はフィルムを塗工により製造する場合は、用い る溶媒の種類の選定、乾燥条件の選定、又はコータの平滑性を向上さ せることにより調整することができる。溶融押し出しにより製造する 場合には、押し出し金型のクリアランス部分の平滑性を向上させるこ とにより調整することができる。また、ヘイズはフィルムの製造に用 15 いられる樹脂組成物の透明性を向上させることにより調整すること ができ、また、フィルム表面の平滑性を向上させることにより調整す ることができる。

また、本発明の光学部品用フィルムにおける光透過層の複屈折は200mm以下とすることが好ましい。複屈折が20nmを超えると、ディスクに書き込む際及び読み出す際の信号精度が低下する傾向があるからである。光透過層複屈折は、信号精度の点から、10nm以下がより好ましく、5nm以下がさらに好ましく、特に20GBを超えるような高密度DVDの場合は、2nm以下が特に好ましい。

25 なお、上記各特性の詳細な測定法の例は、後述する実施例で詳述す

る。

10

15

20

本発明の光学部品用フィルムは、光透過層上にさらにハードコート層が形成されていてもよく、このハードコート層は、硬化後の表面硬度が鉛筆硬度で3 H以上であることが好ましい。鉛筆硬度が3 H未満であると耐擦傷性が不十分である。また、ハードコート層は、特に限定されないが、架橋体構造であることが好ましく、シリコーン系架橋構造体またはアクリル系架橋構造体であることがより好ましい。また、ハードコート層の膜厚は $0.5\sim8.0~\mu$ mであることが好ましく、その膜厚精度は $\pm1.0~\mu$ m以内であることが好ましい。ハードコート層の膜厚が $0.5~\mu$ m未満であると耐擦傷性の向上効果が低く、 $8.0~\mu$ mを越えると環境性試験時にクラックが生じる。

このようなハードコート層を光学部品用フィルム上に形成する方法としては、特に制限されないが、例えば、予め作製したフィルム上に硬化触媒を添加したハードコート前駆体を均一な厚みに塗布し、その後、これを加熱もしくは紫外線照射することにより硬化させ、形成することができる。

上記シリコーン系架橋構造体となるハードコート前駆体としては、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、C1~C12のアルキルトリメトキシシラン、C1~C12のアルキルトリエトキシシラン、ジ(C1~C12のアルキル)トリメトキシシラン、ジ(C1~C12のアルキル)トリエトキシシラン、トリ(C1~C12のアルキル)メトキシシラン、トリ(C1~C12のアルキル)エトキシシラン等の加水分解縮合物を用いることができる。尚、これらのシラン化合物は単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

25 上記ハードコート前駆体に添加されうる硬化触媒としては、例えば、

水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化バリウム、水酸化ストロ ンチウム、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム 等のアルカリ金属水酸化物、トリメチルアミン、トリエチルアミン、 トリ(C3~C8アルキル)アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミ ン、ジ (C3~C8アルキル) アミン、メチルアミン、エチルアミン、 (C3~C8アルキル) アミン、シクロヘキシアミン、モルホリン、 トリメチルアンモニウムハイドロオキサイド、トリエチルアンモニウ ムハイドロオキサイド、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイ ド、ヒドロキシエチルジメチルハイドロオキサイド、ヒドロキシエチ ルジエチルハイドロオキサイド等のアミン化合物を用いることがで 10 き、中でも水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、テトラメチルアンモ ニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキ サイド、ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムハイドロオキサイ ド、ヒドロキシエチルトリエチルアンモニウムハイドロオキサイド等 が好適である。中でも水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、テトラメ 15 チルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハ イドロオキサイド、ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムハイド ロオキサイド、ヒドロキシエチルトリエチルアンモニウムハイドロオ キサイド等がより好適である。但し、これらは一例でありここに示し たものに限定されるものではない。また、これらは単独で用いても良 20 いし、2種類以上を併用することもできる。添加する硬化触媒量は、 特に制限されないが、ハードコート前駆体の固形分に対して0.05 重量%~10重量%の範囲で適宜選択することができる。

加熱による硬化温度は、ハードコート前駆体が硬化できる温度であ 25 れば特に制限はないが、一般に60%180%程度が好適である。

25

最も好ましい温度は120℃~160℃程度である。

また、上記ハードコート前駆体を製造する際には触媒を用いるが、その触媒としては、例えば、上記の硬化触媒と同様のアルカリ水酸化物、アミン化合物、さらには、塩酸、硫酸、硝酸、パラトルエンスルフォン酸、燐酸、フェノールスルフォン酸、ポリリン酸等の酸を用いることができる。これらは単独で用いることもできるし、2種類以上を併用することもできる。尚、ここに示したものは一例であり、これらに制限されるものではない。

本発明におけるハードコート前駆体を製造する際の反応温度には 10 特に制限はないが、20℃~100℃程度の温度が好適である。20℃を下回ると、反応速度が低下し生産性が低下する。100℃を越えると、加水分解又は縮合により生成するアルコール又は水が沸騰するため危険を伴う。また、反応は、溶液中でおかなうことが好適である。用いることのできる溶媒は、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール等のアルコールを挙げることができる。ここに示したものは1例であり、これらに制限されるものではない。

ては、アクリロイル基又はメタクリロイル基を有する重合性化合物を含む重合性材料 (ハードコート材料) を用いて形成することができる。このハードコート材料で用いることができる、重合性化合物としては、例えば、ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマー、エポキシ (メタ) アクリレートオリゴマー、オリゴエステル (メタ) アクリレートなどの 2以上の (メタ) アクリロイル基を有するオリゴマー; エチレ

ングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メ

本発明におけるハードコート層となる、アクリル系架橋構造体とし

タ) アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、 1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグ リコールジ (メタ) アクリレートなどのアルキレングリコールジ (メ ·タ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、 トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリ コールジ(メタ)アクリレートなどの(ポリ)オキシアルキレングリ コールジ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、 ビスフェノールAにアルキレンオキサイド (エチレンオキサイドやプ ロピレンオキサイド)が付加した付加体のジ(メタ)アクリレート[例 10 えば、2,2-ビス[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキ シ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-(2-(メタ) アクリ ロイルオキシプロポキシ)フェニル]プロパンなど]などの2官能性 (メタ) アクリレート; トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリ レート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエ 15 リスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトール ヘキサ (メタ) アクリレート、ホスファゾ基ー P = N - と (メタ) ア クリロイル基とを有する(メタ)アクリレートなどの多官能性(メタ) アクリレートが含まれる。

また、硬化塗膜の特性を調整するため、単官能性(メタ)アクリレ
20 ート、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2ーエチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどのC₁₋₂₀アルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フ25 エニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソ

10

ボルニル (メタ) アクリレート、2ーヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2ーヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートなどのヒドロキシル基含有 (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、N, Nージエチルアミノエチル (メタ) アクリレートなどの塩基性窒素原子含有 (メタ) アクリレート、トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、テトラフルオロプロピル (メタ) アクリレートなどのハロゲン含有 (メタ) アクリレートなどを併用してもよい。

このような重合性ハードコート材料は、熱重合開始剤 (ベンゾイルパーオサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドなどの有機過酸化物など)を含む熱硬化性のものでもよいが、生産性を向上させるため、光重合開始剤を含む光硬化型のものが好ましく、特に紫外線硬化型のものが好ましい。

光重合を開始するために使用する化合物としては、例えば、ベンゾ イン又はその誘導体(ベンゾイン,ベンゾインイソプロピルエーテル、 ベンゾインイソブチルエーテルなど)、ケトン類(1-ヒドロキシシ 15 クロヘキシルフェニルケトン、アセトフェノンやその誘導体(アルコ キシアセトフェノンなど)、プロピオフェノン又はその誘導体(2-ヒドロキシー2ーメチルプロピオフェノンなど)、ベンゾフェノン又 はその誘導体(4,4'ージメトキシベンゾフェノン、4,4'ービ 20 ス(4ージエチルアミノフェニル)ケトンなど)、ベンジル又はその 誘導体(ベンジルおよびベンジルメチルケタールなど)、チオキサン トン又はその誘導体(2.4-ジエチルチオキサントン、2-エチル チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオ キサントンなど) などの慣用の光重合開始剤や増感剤を使用すること ができ、これらは単独で使用してもよく、二種以上組み合わせて使用 25

15

20

25

してもよい。

熱重合開始剤や光重合開始剤の量は、前記重合性化合物100重量 部に対して、0.1~10重量部程度用いることが好ましい。

またハードコート材料は、必要に応じて、炭化水素類、アルコール 5 類、エステル類、ケトン類、エーテル類などの有機溶媒を含む有機溶 媒含有塗布剤であってもよい。

また、本発明におけるハードコート層は、シリコーン系熱可塑性樹脂を0.2~10.0重量%含有することが好ましい。シリコーン系熱可塑性樹脂を含有することにより、ハードコート層表面の滑り性が向上し、耐擦傷性をより向上させることができる。

また、本発明の光学部品用フィルム上に、これを支持し、使用時には剥離除去される基材層を設けてもよい。また、後の貼り付け工程を減少させるために、フィルム上に接着層を設けてもよく、上記基材層と共に設けてもよい。なお、ハードコート層が形成されているフィルムの場合には、接着層はハードコート層と反対側の面に形成する。さらに、接着層が最外層に積層される場合には、これを保護し、使用時には剥離除去される保護層を形成してもよい。このように本発明の光学部品用フィルムは、光透過層に加え、基材層、接着層、ハードコート層、および保護層を用途に応じて自由に組み合わせて積層して形成することができ、2~5層構造の積層フィルムとなりうるものである。

本発明の光学部品用フィルムにおいて、使用時には剥離除去される 上記基材層を光透過層上に設けた場合、この基材層の表面平滑性は、 その表面を離型処理した場合であっても20nm以下とすることが 好ましく、18nm以下であることがより好ましく、15nm以下で あることが特に好ましく、12nm以下であることが極めて好ましい。

10

15

20

なお、離型処理としては、基材層への無機薄膜層の蒸着あるいは基材 層上への高分子化合物の塗布により離型処理することが好ましい。も ちろん、離型処理の必要がない表面平滑性が10nm以下の基材層を 用いてもよく、この場合、7nm以下であることがより好ましく、5 nm以下であることが特に好ましい。

また、基材層と光透過層の離型性を向上させるために、光透過層となる熱可塑性樹脂又はビニル系重合体にシリコーン樹脂を添加してもよい。熱可塑性樹脂又はビニル系重合体に添加するシリコーン樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン等の一般的なシリコーン、これらを変性した、アルキル変性シリコーン、フルオロシリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、カルボン酸変性シリコーン、カルビーノ変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、メルカプト変性シリコーン等が挙げられる。これらの中で、離型性や透明性の点から、アルキル変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーンが好ましいものとして挙げられる。

アルキル変性シリコーン及びポリエーテル変性シリコーンとしては、例えば、下記式で示される構造を有するものを用いることができる。

(但し、Rはアルキル基又はポリオキシアルキレン構造を有する基であり、n及びmは重合度を示す整数である)

15

20

25

上記の式に記載される構造を有するもののなかでも、エトキシ基変性ジメチルシリコーン樹脂、メトキシ基変性ジメチルシリコーン樹脂、isoープロポキシ基変性ジメチルシリコーン樹脂、isoープロポキシ基変性ジメチルシリコーン樹脂、nープトキシ基変性ジメチルシリコーン樹脂、isoープトキシ基変性ジメチルシリコーン樹脂、tーブトキシ基変性ジメチルシリコーン樹脂、Rが、末端がメチル基、エチル基、プロピル基、プチル基等のアルキル基であり、かつポリオキシエチレン鎖、ポリオキシプロピレン鎖等のポリオキシアルキレン構造を有する基である変性ジメチルシリコーン樹脂等を用いることができる。

上記式においてn及びmは重合度を示す整数であり、シリコーン樹脂の好ましい重合度(n+m)は、 $20\sim100$,000である。より好ましくは、 $40\sim50$,000であり、さらに好ましくは、 $100\sim10$,000である。重合度が20未満であると、フィルム表面の耐擦傷性及び平滑性が低下し重合度が100,000を越えると透明性が低下する傾向がある。

変性部分であるRの構造を有するセグメントの重合度(m)は、フィルム表面の平滑性、透明性等の点から、好ましくは $5\sim100$, 00であり、より好ましくは、 $10\sim50$, 000であり、さらに好ましくは、 $20\sim1$, 000である。

また、シリコーン樹脂は、熱可塑性樹脂又はビニル系重合体に対して0.01重量%~0.5重量%の範囲で添加することが好ましく、より好ましくは0.02重量%~0.3重量%の範囲である。シリコーン樹脂の添加量が0.01%未満になると離型性に対し改良効果が見られず、添加量が0.5%を超えるとフィルムにしたときに透明性

WO 2004/050749 PCT/JP2003/015613

を損ない、また、表面にシリコーンがブリードアウトしてしまい、表面 面平滑性に問題が生じてしまう等の可能性があるからである。

本発明において、光透過層を形成する熱可塑性樹脂又はビニル系重合体中にシリコーン樹脂を添加することにより、フィルムの静摩擦係数が小さくなり、基材層からの離型性及び光透過層であるフィルムの対擦傷性向上等の効果が期待できる。具体的には、PETに対する静摩擦係数を0.42以下とすることが好ましく、より好ましくは0.40以下である。静摩擦係数が0.42を超えると、離型性が悪化するため、剥離時にフィルムが傷つき易くなる。

10 また、本発明の光透過層を形成する熱可塑性樹脂又はビニル系重合体として、ゲル浸透クロマトグラフィの分子量分析チャートにより測定された標準ポリスチレン換算の分子量が1万以下の低分子ポリマの占める量を、ポリマ全体に対して10重量%以下とすることが好ましく、5重量%以下であることがより好ましい。分子量1万以下のポリマの占める量を10重量%以下に抑えることで熱可塑性樹脂又はビニル系重合体の強度を向上させることができ、基材層から光透過層を剥がす際のはりつきや引き裂かれ等を効果的に防止することができる。

また、前述した、分子内に少なくとも1種のプロトン供与性原子団 を含むビニル系重合体Aと、分子内に少なくとも1種以上のプロトン 受容性原子団Bとのうち、ガラス転移温度が25℃以上の重合体に関しては、重量平均分子量(ポリスチレン換算)を70,000以上とすることが好ましく、75,000~1,000,000範囲とすることがより好ましい。ガラス転移温度が25℃以上の重合体の重合 平均分子量が70,000未満になると、得られるフィルムの強度が

10

15

20

低下し、離型性が悪化する傾向があり、1000, 000を超えるとフィルム塗工前の樹脂溶液の粘度が高くなりすぎてしまい、取り扱いが困難になるためである。一方、ガラス転移温度が25 \mathbb{C} 未満の重合体の分子量に関しては、特に限定するものではないが、強度及び成形性の点から重量平均分子量(ポリスチレン換算)を10,000~1,000,000の範囲とすることが好ましい。

また、本発明の光学部品用フィルムが、光透過層と基材層とからなる場合、基材層から光透過層であるフィルムを剥離する際の剥離性の基準として、25 $^{\circ}$ $^{\circ}$ 、離型速度が100 mm/秒で剥離した際の、ハリツキによるはがし残りが1 m 2 当たり3 $^{\circ}$ 所以下であることが好ましい。1 m 2 当たりのはがし残りが3 $^{\circ}$ 所を超えると得られるフィルムの収率が低下するためである。

本発明の光学部品用フィルムに、作業性を向上させるためにあらかじめ形成されうる上記接着層は、例えば、光透過層上に接着剤や粘着剤等を塗布乾燥するか、または粘着フィルムをラミネートして形成される層であり、本発明の光学部品用フィルムと、記録層や支持基盤などの被接着層とを貼り合わせることができるものであれば公知のものを使用することができ、種類や形成方法は特に限定されない。光透過層上にあらかじめ接着層が形成されていない光学部品フィルムを用いて光ディスクを作製する場合、支持基盤上に別途接着層を形成し、ついで該接着層上に光透過層を貼り合わせて作製することになるため、光透過層の表面平滑性が低下するだけでなく、作業工程数が多くなり、作業性が悪化する。

接着層を形成するための接着剤もしくは粘着剤としては、特に制限 25 されないが、例えば、アクリル系、天然ゴム系、エチレン-酢酸ビニ

ル共重合体系、シリコーン系、エステル系等のものを選択することができる。特に、アクリル系のものを使用することが好ましい。上記接着層は、上記のような接着剤もしくは粘着剤を基材に予め塗布、乾燥してフィルム状、シート状に形成することができる。基材としては、5 例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレン系エラストマーフィルム、ポリオレフィン系エラストマーフィルム、ポリエステルフィルム、ポリオレフィン系エラストマーフィルム、ポリエステルフィルム、アセテートフィルム、各種フッ素フィルム、ポリイミドフィルム等を選択することができる。但し、ここに示した基材は一例であり、これらに制限されるものではない。

また、光透過層上に接着層を形成する時期は、特に限定されないが、 光透過層となる熱可塑性樹脂又はビニル系重合体ワニスを基材に塗 工、乾燥した後とすることが特に好ましい。

また、光透過層と接着層を合わせた膜厚は、 $30\mu m \sim 300\mu m$ であることが好ましく、 $40\sim 250\mu m$ であることがより好ましく、 $50\sim 200\mu m$ であることが特に好ましい。膜厚が $30\mu m$ 未満になると表面平滑性や作業性が悪化する傾向があり、膜厚が $300\mu m$ を超えると表面平滑性や405nm o光透過率が悪化する傾向がある。また、光透過層と接着層からなる2層の膜厚精度は $\pm 2\mu m$ 以内であることが好ましく、405nmにおける光透過率は87%以上であることが好ましい。

本発明は、上記本発明の光学部品用フィルムを、例えば、円筒形状の芯材の外周面に巻き取り、ロール状に形成されたことを特徴とするフィルム巻層体をも包含する。本発明によれば、フィルムである光透過層を基材層である原反から剥がすこと無く巻き取ることが可能で

15

20

あるため、表面平滑性が損なわれることが無くなり、使用時の剥離性 も良好であるため、取り扱いも容易であり、その結果、光学部品製造 時の歩留まりの悪化を抑制できる。

また、本発明の光学用部品用フィルムは、光ディスクの光透過層用 5 に特に好適なものである。

本発明は、本発明の光学部品用フィルムを光透過層として適用したことを特徴とする光学部品をも包含する。また、この場合、光透過層は接着層を介して光学部品の記録層などに貼り付けられるが、光透過層と接着層との屈折率差を0.1以下とすることが好ましい。光透過層と接着層との屈折率差が0.1を超えると、光透過層と接着層の界面での光の乱反射が生じ、この結果、信号精度を低下させる傾向があるためである。

本発明の光ディスクは、支持基盤の少なくとも一方の面に記録層、接着層及び光透過層が順次積層されたものであり、該光透過層は、上述の特性を有する熱可塑性樹脂又はビニル系重合体を主としてなることを特徴としている。

また、本発明の光ディスクは、支持基盤の少なくとも一方の面に記録層、接着層及び光透過層が順次積層された光ディスクであって、前記光透過層の30 \mathbb{C} $\mathbb{C$

上記本発明においては、光透過層に対する支持基盤の熱膨張比を 0. 75~1. 25の範囲と規定したが、より好ましくは、 0. 8~1. 25 2であり、さらに、好ましくは、 0. 9~1. 1の範囲である。熱膨

張比が 0.75よりも小さくなると環境性試験時又は長期に亘る実使用時に光透過層が収縮する方向にディスクが反り、記録層での読み取り精度及び書き込み精度が低下し、熱膨張比が 1.25を超えると、環境性試験時又は長期に亘る実使用時に光透過層が膨張する方向にディスクが反り、記録層での読み取り精度及び書き込み精度が低下するからである。

また、本発明における光透過層を形成する熱可塑性樹脂としては、 光透過層の30℃~80℃の一軸方向における熱膨張量に対する、支 **持基盤の30℃~80℃の一軸方向における熱膨張量である熱膨張** 比が0.75~1.25の範囲内にあるものであれば如何なるものも 使用できる。このような熱可塑性樹脂としては、例えば、ビニル系重 合体、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、セルロース樹脂 等の中から適宜選択することが可能であり、例示した樹脂中、変性の し易さ、透明性及び複屈折等の諸特性の観点からビニル系重合体であ ることが好ましく、ビニル系重合体としては、特にアクリル酸又はメ タクリル酸のエステルを主な単量体として製造される(メタ)アクリ ル系重合体であることが、透明性などのフィルム特性の面から特に好 ましい。また、熱可塑性樹脂として、ビニル系重合体を主としてなる ものを用いる場合には、少なくとも1種のプロトン供与性原子団を有 するビニル系重合体Aと、少なくとも1種のプロトン受容性原子団を 有するビニル系重合体Bとを含む混合物であることが好ましく、ビニ ル系重合体Aとビニル系重合体Bのうち、一方のガラス転移温度が2 5℃未満であり、他方のガラス転移温度が25℃以上であることがよ り好ましい。これにより、両原子団の間で、分子間水素結合により擬 似的な架橋が形成される。

10

15

20

25

また、本発明の光ディスクの光透過層上には前述のハードコート層が形成されていてもよい。

また、本発明の光ディスクは、記録容量が20GB以上の高密度D VDに好適である。

5 その他、上記熱膨張比が規定された本発明の光ディスクにおいて、 その光透過層や光透過層を形成する熱可塑性樹脂の好ましい特性や 形状は、前述と同様であり、用途に応じて種々の変更が可能である。

以下、本発明の光学部品用フィルムを適用した光学部品として、2 0GBを超える大容量の高密度DVDを例に挙げて説明する。

10 図1は、高密度DVDの一部の構造を示す斜視図であり、図2はその断面図である。図1及び図2に示すように、高密度DVD1は、支持基盤2上に記録層3を備え、記録層3上に接着層4を介して光透過層5が形成される。

DVDは、405nmの短波長レーザー光6を光透過層5側から照射し、光透過層5を介して記録層3の信号情報を再生及び記録するものであるが、高密度DVD1は、光透過層5を薄肉化して、本発明の光学部品用フィルムを適用したものである。

15

20

DVDの構成材料としては、光透過層 5 に光学部品用フィルムを使用すること以外は特に制限はなく、支持基盤 2 及び記録層 3 は、従来と同様の材料から成るものを適用することができる。例えば、支持基盤 2 は、ポリカーボネート等のプラスチック基板から構成され、接着層 4 は、透明性を損なわない限り特に材料は制限されず、例えば、紫外線硬化型樹脂、感圧型粘着フィルム等を適用することができる。

支持基盤 2 の厚さは、 $0.4m\sim1.2mm$ の範囲とし、記録層 3 及 び接着層 4 の厚さは、 $30\mu m\sim250\mu m$ の範囲とすることができ、

WO 2004/050749 PCT/JP2003/015613

より好ましい記録層 3 及び接着層 4 の厚さは 3 0 μ m \sim 1 5 0 μ m である。

なお、上述した支持基盤 2、記録層 3、接着層 4、光透過層 5 の各層の積層方法としては、いかなる方法を使用しても良い。

5 また、本発明の光学部品用フィルムは、上記DVD用の他、液晶タッチパネル用基材フィルム、フレキシブルディスプレイ用基材フィルム、液晶パネル用位相差フィルムなどとして使用することもできる。 次に、本発明の光学部品用フィルムの特性及び本光学部品用フィルムを光ディスクの光透過層とした場合の特性を以下の実施例で検討した。

【実施例】

以下の各実施例および各比較例では、樹脂材料を種々変えた光学部品用フィルム、さらにはそのそれぞれの表面上にハードコート層を形成した積層フィルムの特性評価を行うと共に、各光学部品用フィルムおよび各積層フィルムを光透過層として用いた光ディスクを作製し、その特性評価を行った。なお、各実施例及び比較例で使用した材料をまとめたものを表1に示す。なお、表1中の構造式36、構造式37及び構造式38は下記に示すとおりである。

15

【表1】

品名、構造式	略称	メーカー		
メタクリル酸メチル	MMA	旭化成(株)		
アクリル酸ブチル	ВА	和光純薬(株)		
メタクリル酸トリシクロ [5.2.1.0 ^{2.6}]デカー8 ーイル	TCDMA	日立化成(株)		
アクリル酸	AΑ	和光純薬 (株)		
シクロヘキシルマレイミド	снмі	日本触媒(株)		
ラウロイルパーオキサイド	LPO	日本油脂 (株)		
アゾビスイソブチロニトリル	AIBN	和光純薬(株)		
構造式36	AO-50	旭電化 (株)		
構造式37	HP-10	旭電化(株)		
構造式38	LA-57	旭電化(株)		
2, 2, 6, 6 - ピペリジル メタクリレート	LA-87	旭電化(株)		
ジエチルアミノエチル	DE	三菱レイヨン		
メタクリレート	DE	(株)		
エチレンジメタクリレート	EDMA 共栄社(株)			

(構造式36)

(構造式37)

t-Bu
$$\begin{array}{c} \text{t-Bu} \\ \text{CH}_2 \\ \text{t-Bu} \\ \text{t-Bu} \end{array}$$

5 (構造式38)

$$H_{2}C-COO-R$$
 $CH-COO-R$
 $CH-COO-R$
 $H_{2}C-COO-R$
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{3}

(実施例1)

本実施例では、まずビニル系重合体(アクリル樹脂)を製造し、ビニル系重合体からフィルムに成形し、さらに、このフィルムを使用した光ディスクを作製した。

<ビニル系重合体の製造>

500mLのオートクレーブに重合溶媒としてアセトン200gを投入し、メタクリル酸メチル(MMA)66.5g(58.4モル%)、アクリル酸ブチル(BA)39.9g(27.4モル%)、シクロヘキシルマレイミド26.6g(14.2モル%)を秤取し、重合開始剤としてラウロイルパーオキシド0.4gをモノマ混合物に添加し溶
 解した後、混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温(25℃)で窒素ガスを約1時間通し、溶存酸素を置換した後、窒素気流下で60℃まで昇温した。同温度を約18時間保持して、ビニル系重合体のアセトン溶液を得た。このときの重合率は99%以上であった。
 ベフィルムの製造>

15 得られたビニル系重合体のアセトン溶液に、略称AO-50及び略 称HP-10で示される酸化防止剤及び略称LA-57で示される 光安定剤をビニル重合体に対して各々0.05%加え、完全に溶解させた後、その溶液をガラス板上に塗布した。その後、100℃で10分間、更に150℃で15分間加熱乾燥して、溶媒を除去し、膜厚が 80μmのフィルムを得た。得られたフィルムを評価用試料とし、以下の測定法により、損失弾性率/貯蔵弾性率の積算値(∑tanδ)、光 透過率、複屈折、可撓性、膜厚精度及び表面平滑性、およびヘイズを 評価した。評価結果は、後述する表 2 にまとめて示した。

【損失弾性率/貯蔵弾性率の積算値(Σtanδ)】

25 30℃~80℃までの∑tan δは、動的粘弾性測定装置を用いて厚

さ約80 μ mの評価試料について測定した。測定条件は、昇温速度、3 \mathbb{C}/\min 、測定モードを引張りモードとし、周波数 10H z、チャック間距離 10 mm とした。動的粘弾性測定装置は、レオメータ社製のDVE -4 Vを使用した。

5 [光透過率(%)]

光透過率は、分光光度計を用いて、室温(25℃)で波長405 nmの光透過率を測定した。測定器は、JASCO社製のV-570を用いた。

[複屈折 (nm)]

10 複屈折は、島津製作所(株)製のエリプソメータAEP-100を使用して測定した。

[可撓性]

15

可撓性は、フィルムを折り曲げた際の亀裂の有無、白化現象の程度を目視で観察した。評価は、破損、亀裂及び白化現象が生じなかったフィルムを〇とし、破損が生じたフィルムを×とした。

[膜厚 (μm)、膜厚精度 (μm)]

フィルムの膜厚及び膜厚精度は、レーザーフォーカス変位計(キーエンス製、LT-8100)を使用し、サイズ12cm×12cmの正方形フィルムについて測定した。

20 正方形フィルムの4つの辺を、それぞれ直線A、直線B、直線C、直線Dとし、直線Aに対向する辺を直線Cとし、直線Bに対向する辺を直線Dとした。直線Aから直線Cに向かって3cmの間隔を空けた3本の平行直線を各々直線A1、直線A2、直線A3とし、これら3本の平行直線(A1、直線A2、直線A3)と、直線Aと、直線Cとの合計5本について、以下の手順により直線上の各点におけるフィル

15

20

ムの膜厚を測定した。まず、直線Aの一端部から正方形内側の1 c m の点を基準点とし、基準点から直線Aの他端部に向かい1 m m の間隔を空けた各点について、他端部から正方形内側1 c m の点までの長さ10 c m に 互る合計101個の各点についてフィルムの膜厚を測定した。次に、直線Aと同様の方法を用いて、直線A1、直線A2、直線A3及び直線Cについての各点の膜厚を測定し、5本の直線について合計505個の各点の膜厚を測定した。さらに、前述した直線Aから直線Cまでの各直線と同様に、直線Bから直線Dに向かう5本の直線(直線B、直線B1、直線B2、直線B3、直線D)の合計505個の各点について膜厚を測定した。最後に、前述した方法により測定された正方形フィルム内の総計1010個についての膜厚の平均値をフィルムの膜厚とした。

また、膜厚の最大値から平均膜厚を差し引いた値、及び平均膜厚から膜厚の最小値を差し引いた値を各々算出し、算出した値のうち大きい値を膜厚精度とした。

[表面平滑性(nm)]

表面平滑性は、幅 15μ mにおける凹凸を測定した。なお、測定には、(SEIKO INSTRUMENT社製、AFM)を使用した。幅 15μ mにおける凹凸を求めた点は $12cm\times12cm$ の正方形フィルムの中央部における点と、四辺の各中央部から1cm内側の点の、合計5点について測定し、凹凸が最も大きい点の凹凸の大きさをもって、表面平滑性とした。

[ヘイズ(%)]

ヘイズは、ヘーズメーター(スガ試験器(株)製、HGM-2)を25 用い、室温で測定した。

`<光ディスクの作製>

直径 1.2 cm、厚さ 1.1 mmのポリカーボネート製の支持基盤上に、記録層を介して粘着フィルム(積水化学製 品名:5511)を厚さ 2.0μ mでラミネートし、さらに粘着フィルム上に、上記で作製したフィルムをラミネートし、光ディスクを作製した。

作製した光ディスクについて、以下の測定法により光ディスクの反 りを評価し、その結果を後述する表 2 に示した。

[光ディスクの反り]

作製した光ディスクを、温度80℃、湿度85%の恒温恒湿槽中で 10 100h放置した後の反り量を測定した。そり量は、直径12cmの ディスクの端部が水平面より変動した距離を実態顕微鏡により測定 し、測定された変動距離から三角関数を用いて角度を算出し、算出し た角度をディスクの反りとした。

(実施例2)

15 本実施例では、酸化防止剤及び光安定剤を添加しなかった以外は、 実施例1と同様にフィルムを作製し、さらにこれを用いて光ディスク を実施例1と同様に作製した。これらについて実施例1と同様の各種 特性評価を行い、結果を表2にまとめた。

(実施例3)

- 20 本実施例では、下記の通り、2種類のビニル系重合体を個別に製造した後、両ビニル系重合体を所定比率で混合した樹脂を用いてフィルムを作製し、その後、フィルムを適用した光ディスクを作製した。なお、フィルムとして使用する樹脂を変えた以外は、実施例1と同様の手順及び評価方法を用いた。結果を表2にまとめた。
- 25 〈ビニル系重合体の製造〉

まず、以下に示す手順によりビニル重合体(A)を製造した。500mLのオートクレーブに重合溶媒としてアセトン200gを投入し、メタクリル酸メチル(MMA)38g(33モル%)、アクリル酸ブチル(BA)90g(61モル%)、アクリル酸(AA)5g(6モル%)を秤取し、重合開始剤としてラウロイルパーオキシド0.4gをモノマ混合物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温で窒素ガスを約1時間通し溶存酸素を置換した後、窒素気流下に60℃まで昇温した。同温度を約18時間保持し高分子溶液、即ちビニル系重合体Aのアセトン溶液を得た。このときの重合率は98%以上であった。重量平均分子量は255,000であった。

次に、以下に示す手順によりビニル重合体(B)を製造した。500mLのオートクレーブに重合溶媒としてアセトン200gを投入し、メタクリル酸メチル(MMA)88.8g(81.6モル%)、15メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0²,6]デカー8ーイル(TCDMA)37.1g(15.5モル%)、2,2,6,6,-テトラメチルピペリジルメタクリレート7.1g(2.9モル%)を秤取し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.4gをモノマ混合物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温で窒素ガスを約1時間通し、溶存酸素を置換した後、窒素気流下で60℃まで昇温した。同温度を18時間保持し、ビニル系重合体Bのアセトン溶液を得た。このときの重合率は98%以上であった。重量平均分子量は75,000であった。

<フィルムの製造>

25 得られたビニル系重合体 (A) のアセトン溶液とビニル系重合体

(B)のアセトン溶液とを、5:5の重量比(カルボキシル基/アミノ基のモル比率=2.2/1)で混合してビニル重合体混合物とした後、構造式(35)で示される酸化防止剤をビニル重合体混合物に対して0.1%を加えて完全に溶解した。その後、得られた溶液をガラス板上に塗布後、100で10分間加熱乾燥後、さらに150で15分間加熱乾燥して溶媒を除去し、厚さが約 100μ mのフィルムを作製した。

(実施例4)

(比較例1)

本比較例では、ビニル系重合体(B)のアセトン溶液のみからフィルムを製造したこと以外は実施例3と同様の方法によりフィルム及び光ディスクを製造した。フィルム及び光ディスクについて実施例1と同様の各種特性評価を行い、結果を表2にまとめた。

(比較例2)

20

25

本比較例では、フィルムの材料として、以下に示す方法により作製されたビニル系重合体を使用した以外は、実施例1と同様の方法を用いてフィルム及び光ディスクを製造した。フィルム及び光ディスクに

ついて実施例1と同様の各種特性評価を行い、結果を表2にまとめた。 <ビニル系重合体の製造>

500mLのオートクレーブに重合溶媒としてアセトン200gを投入し、メタクリル酸メチル(MMA)g92.0(77.1モル%)、5アクリル酸ブチル(BA)14.4g(9.4モル%)、シクロヘキシルマレイミドg26.6(13.5モル%)を秤取し、重合開始剤としてラウロイルパーオキシド0.4gをモノマ混合物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温で窒素ガスを約1時間通し、溶存酸素を置換した後、窒素気流下に60℃まで10昇温した。同温度を約18時間保持し、ビニル系重合体のアセトン溶液を得た。このときの重合率は99%以上であった。

【表 2】

	特性評価	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
フィルム	Σtan δ	2.5	.2.5	8,5.	5,6	1.3	. 1,8
	光透過率(%)	89.5	88.5	91.2	91,5	89.7	90.1
	複屈折(nm)	1.2	1.,3	.0,1	0.15	1.5.	1.3
	可撓性	Ö,	Ö.	0	Ċ	×	×
	膜厚(μm)	80	80	80	80.	8Ò	80
	膜厚誤差(µm)	1	9.0	0.9	1.2	1.2	15
	表面平滑性(nm)	5 .	4	5	5	·5	5
	ヘイズ(%)	0.4	0.5	0.4	.0.5	0.3	0.4
光ディスク	反り量	0.15	0.15	Ö.1	0.2	0.8	1.2

表 2 に示すように、比較例 1 及び比較例 2 の Σ $\tan\delta$ は 2 未満の値 であり、光透過率高く、低複屈折であったが、ディスクに反りが発生

していた。一方、実施例 1 から実施例 4 までの Σ \tan δ は 2 以上の値であり、光透過率が高く低複屈折であり、かつ、ディスクの反りを低減することができた。

(実施例5)

本実施例では、まずビニル系重合体(アクリル樹脂)を製造し、ビニル系重合体からフィルムを成形し、該フィルム上にハードコート前駆体を塗工積層し、加熱硬化した後、この積層フィルムを使用した光ディスクを作製した。

<ビニル系重合体の製造>

耐圧 2. 3 k g / c m² Gの 4 リットルのステンレス鋼製オートクレーブに重合溶媒としてアセトン1 2 7 9 gを投入しメタクリル酸メチル (MMA) 5 3 2 g (5 8. 4 モル%)、アクリル酸プチル (BA) 3 1 9 g (2 7. 4 モル%)、シクロヘキシルマレイミド 2 1 3 g (1 4. 2 モル%)を秤取し、重合開始剤としてラウロイルパーオキシド 3. 2 gをモノマ混合物に添加し溶解した後、混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温 (2 5 ℃)で窒素ガスを約 1 時間通し、溶存酸素を置換した後、窒素気流下で 6 0 ℃まで昇温した。同温度を約 1 8 時間保持して、ビニル系重合体のアセトン溶液を得た。このときの重合率は 9 9 %以上であった。

20 <フィルムの製造>

25

得られたビニル系重合体のアセトン溶液に、略称AO-50及び略 称HP-10で示される酸化防止剤及び略称LA-57で示される 光安定剤をビニル重合体に対して各々0.05%加え、完全に溶解さ せた後、この溶液をヒラノテクシード製コンマコータヘッドの塗工機 を用い、基材層としてコスモシャインA-4100(東洋紡績(株) 製)のPETを使用し、3 m/min速度で塗工し、連続して50℃ の乾燥路を3分、140℃の乾燥路を3分通してフィルムを形成した。 このときのフィルムの膜厚は80, mであった。

得られたフィルムを評価用試料とし、上記した測定法により、膜厚、 5 膜厚精度、表面平滑性、損失弾性率/貯蔵弾性率の積算値("tan")、 光透過率、複屈折、可撓性およびヘイズを評価した。評価結果は、後 述する表3にまとめて示した。

<ハードコート (HC)層の形成>

ハードコート前駆体(x-12-2206)の固形分に対してテト ラメチルアンモニウムハイドロオキサイドの15%水溶液(和光純薬 10 (株) 製)を3.3重量%添加してハードコート前駆体溶液を調整し た。この溶液をヒラノテクシード製コンマコータヘッドの塗工機を用 い、上記で作製したフィルム上に塗工し、連続して50℃の乾燥路を 3分、150℃の乾燥路を3分通して積層フィルムを形成した。この ときの積層フィルムの膜厚は85,mであった。上記で作製したフィ 15 ルムの膜厚は80,mなので、ハードコート層の膜厚は5,mである。 ハードコート層の鉛筆硬度および密着性、ならびに積層フィルムの膜 厚、膜厚精度、表面平滑性、光透過率、複屈折、可撓性、ヘイズおよ び耐擦傷性を測定した。なお、ハードコート層の鉛筆硬度、密着性、 および積層フィルムの耐擦傷性は下記の測定法により測定し、それ以 20 外は、上記と同様にして測定した。評価結果は、後述する表3にまと めて示した。

[ハードコート層の鉛筆硬度]

ハードコート前駆体の固形分に対してテトラメチルアンモニウム25 ハイドロオキサイドの15%水溶液(和光純薬(株)製)を3.3重

量%添加したものをガラス板状に塗布した後、50 C/3分の後直ちに150 C/3分加熱し、ハードコート層を作製し、その鉛筆硬度をJISK5400に準拠して測定した。

[ハードコート層の密着性]

5 積層フィルムのハードコート面から1mm間隔に1cm以上の切り込みを碁盤の目状に10本ずつ入れ、その上にセロテープを貼り付けた後瞬時に引き剥がしたときの剥離個数を升目の数で割ったものを密着性の尺度とした。

[積層フィルムの耐擦傷性]

10 積層フィルムの耐擦傷性は、摩耗試験器を用いて、荷重250g、 摩耗輪CSF-1、回転数100回転で行い、試験後のヘイズを耐擦 傷性の尺度とした。

<光ディスクの作製>

直径12cm、厚さ1.1mmのポリカーボネート製の支持基盤上に、記録層を介して粘着フィルム(積水化学製 品名:5511)を厚さ20,mでラミネートし、さらに粘着フィルム上に、上記で作製した積層フィルムをハードコート層が外側となるようにラミネートし、光ディスクを作製した。作製した光ディスクについて、上記の方法により反りを測定した。結果を後述する表3に示した。

20 (実施例6)

酸化防止剤及び光安定剤を添加しなかった以外は、実施例 5 と同様にフィルムを作製し、さらにこれを用いて積層フィルムおよび光ディスクを実施例 5 と同様に作製した。これらについて実施例 5 と同様の各種特性評価を行い、結果を表 3 にまとめた。

25 (実施例7)

本実施例では、下記の通り、2種類のビニル系重合体を個別に製造した後、両ビニル系重合体を所定比率で混合した樹脂を用いてフィルムを作製し、その上にハードコート前駆体を塗工積層し、加熱硬化した後、この積層フィルムを使用した光ディスクを作製した。なお、フィルムとして使用する樹脂を変えた以外は、実施例5と同様の手順及び評価を行い、その結果を表3にまとめた。ハードコート層の膜厚は2,mとした。

<ビニル系重合体の製造>

まず、以下に示す手順によりビニル重合体(A)を製造した。耐圧

2. 3 k g / c m 2 G の 4 リットルのステンレス鋼製オートクレーブ
に重合溶媒としてアセトン1 2 7 9 g を投入し、メタクリル酸メチル
(MMA) 3 0 4 g (3 3 モル%)、アクリル酸プチル(BA) 7 2
0 g (6 1 モル%)、アクリル酸(AA) 4 0 g (6 モル%)を秤取
し、重合開始剤としてラウロイルパーオキシド 0. 4 g をモノマ混合

15 物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。その後、
室温で窒素ガスを約 1 時間通し溶存酸素を置換した後、窒素気流下に
6 0 ℃まで昇温した。同温度を約 1 8 時間保持し高分子溶液、即ちビニル系重合体Aのアセトン溶液を得た。このときの重合率は 9 8 %以上であった。重量平均分子量は 2 5 5 , 0 0 0 であった。

次に、以下に示す手順によりビニル重合体(B)を製造した。耐圧
 2.3 k g/c m²Gの4リットルのステンレス鋼製オートクレーブに重合溶媒としてアセトン1279gを投入し、メタクリル酸メチル(MMA)710g(81.6モル%)、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0²,6]デカー8ーイル(TCDMA)297g(15.5

モル%)、2,2,6,6,-テトラメチルピペリジルメタクリレー

ト57g(2.9モル%)を秤取し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル3.2gをモノマ混合物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温で窒素ガスを約1時間通し、溶存酸素を置換した後、窒素気流下で60℃まで昇温した。同温度を18時間保持し、ビニル系重合体Bのアセトン溶液を得た。このときの重合率は98%以上であった。重量平均分子量は75,000であった。

<フィルムの製造>

得られたビニル系重合体(A)のアセトン溶液とビニル系重合体
(B)のアセトン溶液とを、5:5の重量比(カルボキシル基/アミノ基のモル比率=2.2/1)で混合してビニル重合体混合物とした後、構造式(35)で示される酸化防止剤をビニル重合体混合物に対して0.1%を加えて完全に溶解した。その後、得られた溶液をヒラノテクシード製コンマコータヘッドの塗工機を用い、基材層としてコスモシャインA-4100(東洋紡績(株)製)のPETを使用し、3m/min速度で塗工し、連続して50℃の乾燥路を3分、140℃の乾燥路を3分通してフィルムを形成した。このときのフィルムの膜厚は100,mであった。

(実施例8)

20 本実施例では、実施例 7 で作製したビニル系重合体 (A) 及びビニル系重合体 (B) の混合比率を変えた樹脂を用いてフィルムを作製したこと、光透過層となるフィルムの膜厚およびハードコート層の厚みをそれぞれ 8 0 μ m および 5 μ m としたこと以外は、実施例 7 と同様の方法によりフィルム、積層フィルム及び光ディスクを製造した。具 体的には、ビニル系重合体 (A) のアセトン溶液とビニル系重合体 (B)

のアセトン溶液とを、3:7の重量比で混合した樹脂を使用した。これらについて実施例5と同様の各種特性評価を行い、結果を表3にまとめた。

(比較例3)

5 ビニル系重合体(B)のアセトン溶液のみからフィルムを製造したこと、およびその膜厚を80μmとしたこと以外は実施例7と同様の方法によりフィルム、積層フィルム及び光ディスクを製造した。これらについて実施例5と同様の各種特性評価を行い、結果を表3にまとめた。

10 (比較例4)

15

フィルムの材料として、以下に示す方法により作製されたビニル系 重合体を使用し、ハードコート層の膜厚を 0. 5,mとしたこと以外 は、実施例 5 と同様の方法によりフィルム、積層フィルム及び光ディ スクを製造した。これらについて実施例 5 と同様の各種特性評価を行 い、結果を表 3 にまとめた。

<ビニル系重合体の製造>

耐圧 2. 3 k g / c m ² G の 4 リットルのステンレス鋼製オートクレーブに重合溶媒としてアセトン1 2 7 9 g を投入し、メタクリル酸メチル (MMA) 7 3 6 g (7 7. 1 モル%)、アクリル酸ブチル (B A) 1 1 5 g (9. 4 モル%)、シクロヘキシルマレイミド g 2 1 3 (1 3. 5 モル%)を秤取し、重合開始剤としてラウロイルパーオキシド 3. 2 g をモノマ混合物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温で窒素ガスを約 1 時間通し、溶存酸素を置換した後、窒素気流下に 6 0 ℃まで昇温した。同温度を約 1 8 時間保持し、ビニル系重合体のアセトン溶液を得た。このときの重合

率は99%以上であった。

[表3]

項目		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例8	比較例3	比較例4
膜厚(μm)	- σ	80.0	79.8	100.2	80.3	80.5	80. 2
膜厚精度(μm)	†I	±1.0	#1.1	±1.7	+1 -1 -1 -1	±1.2	#1.1
表面平滑性(nm)		5	4	2	က	9	5
∑ tan ô		2.5	2.5	8. 5	5.6	1.3	1.8
405nm 透過率(%)	8	89. 5	88. 5	91. 2	91.5	89. 7	90. 1
複屈折(nm)	1	1.2	1.3	0.1	0. 15	1.5	1.3
可撓性		0	0	0	0	×	×
ヘイズ(%)	~	0. 4	0.5	0. 4	0.5	0.3	0.4
HC前駆体				x-12-	2-2206		
鉛筆硬度			•	വ	5H	-	
HC厚み(μm)		5.0	5. 1	2. 1	4.9	9.1.	0.5
	~~	85.0	84.9	102.3	85. Ż	82. 4	80. 7
膜厚精度(μm)	+!	±1.2	±1.3	±1.3	±1.3	±1.2	±1.3
表面平滑性(nm)	ĺ	8	7	7	.80	7	8
(%	တ	90. 5	89. 4	92. 5	92. 2	90. 2	90.9
複屈折(nm)		1.2	1.3	0. 1	0.15		1.3
ヘイズ(%)	9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
可撓性		0	0	0	0	×	×
密着性	6	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100
耐擦傷性	_	1.5	1.6	2.2	1.2	2.3	19.5
反り量。	0	0. 18	0.19	0.15	0. 21	1.0	1.3

表3に示すように、比較例3及び比較例4の"tan"は2未満の値であり、光透過率は高く、低複屈折であったが、ディスクに反りが発生していた。また、比較例4では耐擦傷性が大きい値となっている。一方、実施例5から実施例8までの"tan"は2以上の値であり、光透過率が高く低複屈折であり、かつ、ディスクの反りを低減すると同時に耐擦傷性も良好であることが分かる。

(実施例9)

10

本実施例では、まず、ビニル系重合体A及びビニル系重合体Bを各々製造し、得られた各ビニル系重合体を混合したビニル系重合体からフィルムを作製し、さらに、このフィルムを使用した光ディスクを作製した。

<ビニル系重合体の製造>

[ビニル重合体Aの製造]

500mLのオートクレーブに重合溶媒としてアセトン200g を投入し、アクリル酸ブチル (BA) 128g (93.5モル%)、アクリル酸 (AA) 5g (6.5モル%)を秤取し、重合開始剤としてラウロイルパーオキシド0.4gをモノマ混合物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温で窒素ガスを約1時間通し、溶存酸素を置換した後、窒素気流下に60℃まで昇温 した。同温度を約18時間保持し、ビニル系重合体Aのアセトン溶液を得た。このときの重合率は99%以上であった。重量平均分子量は250,000であった。ガラス転移温度は-35℃であった。

なお、ガラス転移温度 (Tg) は、DVAで測定した。測定装置として、(株) ユービーエム製 レオスペクトラーDVE-V4を使用した。測定条件は、昇温速度3.0℃/min、周波数10.0hz

で、引張り弾性率を測定し、得られたデータのうちtanδのピークトップをTgとした。ガラス転移点の測定条件は、以下同様とした。 [ビニル重合体Bの製造]

500mLのオートクレーブに重合溶媒としてアセトン200g を投入し、メタクリル酸メチル(MMA)88.8g(81.6モル%)、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0²,6] デカー8ーイル(TCDMA)37.1g(15.5モル%)、2,2,6,6,-テトラメチルピペリジルメタクリレート7.1g(2.9モル%)を秤取し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.4gをモノマ10 混合物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温で窒素ガスを約1時間通し、溶存酸素を置換した後、窒素気流下に60℃まで昇温した。同温度を18時間保持し、ビニル系重合体Bのアセトン溶液を得た。このときの重合率は99%以上であった。重量平均分子量は75,000であった。ガラス転移温度は1155℃であった。

<フィルムの製造>

得られたビニル系重合体Aのアセトン溶液とビニル系重合体Bのアセトン溶液を4:6の重量比で混合した後、完全に溶解させた後、その溶液をガラス板上に塗布し、100℃で10分間、更に150℃で15分間加熱乾燥して、溶媒を除去し、 80μ mのフィルムを作製し、得られたフィルムを評価用試料とし、上記実施例1と同様の測定法により、損失弾性率/貯蔵弾性率の積算値(Σ tan δ)、可撓性、膜厚、光透過率、複屈折を各々評価した。評価結果は、後述する表4にまとめて示した。

25 〈光ディスクの作製〉

20

直径12cmであるポリカーボネート製の厚さ1.1mmの支持基盤上に、記録層を介して粘着フィルム(積水化学製 品名:5511)を厚さ20 μ mでラミネートし、さらに粘着フィルム上に、作製したフィルムをラミネートし、光ディスクを作製した。作製した光ディスクについて、上記の測定法により光ディスクの反り量を評価し、その結果を後述する表 4に示した。

(実施例10)

本実施例では、実施例9と同様の方法により製造したビニル系重合体A及びビニル系重合体Bを使用し、両者のビニル系重合体の混合比 を変えた以外は、実施例9と同様の手順によりフィルムを作製した。その後、作製したフィルムを用いて、実施例9と同様の手順で光ディスクを作製し、光ディスクの反り量を評価した。なお、各種特性の評価は、実施例9と同様とした。

具体的には、得られたビニル系重合体Aのアセトン溶液とビニル系 重合体Bのアセトン溶液のアセトン溶液を3:7の重量比で混合し、 その後、完全に溶解させて、その溶液をガラス板上に塗布後、100で10分間、更に150℃で15分間加熱乾燥して、溶媒を除去し、 80μ mのフィルムを作製し、評価用試料とした。

(実施例11)

- 20 本実施例では、実施例9と同様の方法により製造したビニル系重合体Aと、以下に示す方法により製造したビニル系重合体Bを使用し、両者のビニル系重合体の混合比率を3:7の重量比で混合したビニル系重合体を使用してフィルムを作製し、このフィルムから光ディスクを作製した。なお、各種特性の評価は、実施例9と同様とした。
- 25 [ビニル重合体Bの製造]

500mLのオートクレーブに重合溶媒としてアセトン200gを投入し、メタクリル酸メチル(MMA)86.6g(79.8モル%)、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0².6]デカー8ーイル(TCDMA)37.0g(15.5モル%)、ジエチルアミノエチルメ5 タクリレート9.4g(4.7モル%)を秤取し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.4gをモノマ混合物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温で窒素ガスを約1時間通し、溶存酸素を置換した後、窒素気流下に60℃まで昇温した。同温度を18時間保持し、ビニル系重合体Bのアセトン溶液を得た。このときの重合率は99%以上であった。重量平均分子量は72,000であった。ガラス転移温度は115℃であった。

(実施例12)

15

本実施例では、実施例9で作製したフィルムを光透過層とし、該フィルム上に下記ハードコート前駆体を塗工積層し、加熱硬化した後、この積層フィルムを使用した光ディスクを作製した。なお、ハードコート層の鉛筆硬度および積層フィルムの耐擦傷性は実施例5と同様の方法により測定し、その他の各種特性評価は、実施例9と同様にして行った。

(ハードコート前駆体)

20 耐圧 2.3 kg/cm²Gの4リットルのステンレス鋼製オートクレーブに溶媒としてブタノール(和光純薬(株)製)1200gを投入し、テトラエトキシシラン(信越化学(株)製)32g、メチルトリエトキシシラン(信越化学(株)製)187.6g、ジメチルジエトキシシラン(信越化学(株)製)180.4gを秤取し、撹拌しながら蒸留水80gを添加した。その後、10%水酸化カリウム溶液0.

04gを添加し、撹拌しながら60℃に昇温した。同温度を2時間保持し、ハードコート前駆体を得た。このときの固形分量は20%であった。

(ハードコート層の形成)

- - 100 Cの乾燥路を3分理して積層フィルムを形成した。このときの 積層フィルムの膜厚は83μmであったので、光透過層の膜厚を差し 引きすると、ハードコート層の膜厚は3μmとなる。

(比較例5)

本比較例では、ビニル系重合体(B)のアセトン溶液のみからフィ 15 ルムを製造したこと以外は実施例11と同様の方法を用いた。なお、 各種特性の評価は、実施例9と同様とした。

(比較例6)

本比較例では、以下に示す方法により作製されたビニル系重合体 Aと、実施例9と同様の方法により製造したビニル系重合体Bを用 20 いて、フィルム及び光ディスクを作製した。

[ビニル重合体Aの製造]

500mLのオートクレーブに重合溶媒としてアセトン200gを投入し、アクリル酸ブチル(BA)133g(100モル%)を 秤取し、重合開始剤としてラウロイルパーオキシド0.4gをモノ マ混合物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。

15

その後、室温で窒素ガスを約1時間通し溶存酸素を置換した後、窒素気流下に60℃まで昇温した。同温度を約18時間保持し、ビニル系重合体Aのアセトン溶液を得た。このときの重合率は99%以上であった。重量平均分子量は260,000であった。ガラス転移温度は-40℃であった。

得られたビニル系重合体Aのアセトン溶液とビニル系重合体Bのアセトン溶液のアセトン溶液を4:6の重量比で混合した後、完全に溶解させて、その溶液をガラス板上に塗布後、100℃で10分間更に150℃で15分間加熱乾燥して、溶媒を除去したが、フィルムに形成することができなかった。このため、光透過率のみを測定した。

上記の実施例9~実施例12、比較例5及び比較例6の方法を用いて製造したフィルム及び光ディスクについて特性評価を行った結果を表4に示す。また、カルボキシル基とアミノ基とのモル比率も同様に表4に示した。なお、カルボキシル基とアミノ基とのモル比率は、ビニル系重合体Aとビニル系重合体Bを所定の混合比で混合する際に、所定量のビニル重合体A中に存在するカルボキシル基と、所定量のビニル重合体B中に存在するアミノ基を各々算出し、その比率から求めた。

(表4)

. 特	特性評価	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例 5	予存をある
•	カルボキシル基/	1			4		2
	アミノ基のモル比率	1.4./	0.94	0.58	1.47	I	0
ソシィイ國宗教未	Σtanδ	8.5	2.5	3.2	8.5	1.3	避免不可
アンフィ四回のコン	可撓性	0	0	0	0	×	逆 你不回
•	光透過率(%)	91.2	91.2	90.7	91.2	91.2	200
	復屈折 (nm)	0.1	.0.2	0.15	0.1	1.5	遊炉不可
	HC 層鉛準硬度	1	1	ı	H9	1	,
	HC 層厚み	. 1		1	3.0	l	
お願し、ラン	可撓性	l ·	1]	0	1	1
アイフノ田宮	光透過率 (%)	1	1		92.2		1
	複屈折 (nm)]	1	1	0.1.	1	1
	耐擦傷性		1	.]	1.5		1
光ディスク	反り量	0.1	0.15	0.12	0.15	1.2	対応不可
					-	-	

表4に示すように、比較例 6 は、カルボキシル基とアミノ基とのモル比率が 0 であり、フィルム形成能がみられず、光透過率のみを測定したところ、5.5%と低い値であった。また、比較例 5 では、 Σ tan δ が 1.3 と低い値であり、光透過率は良好であったが、フィルムの可撓性及び複屈折が高く、ディスクに反りが発生していた。これに対し、実施例 9 から実施例 1 1 までは、 Σ tan δ が 2 以上であったため、光透過率が高く低複屈折であると共にフィルムの可撓性が良好であり、なおかつディスクの反りも低減することができた。さらに、実施例 1 2 では、ハードコート層をフィルム上に形成したため耐擦傷性にも優れる。

(実施例13)

10

本実施例では、下記プロトン供与性原子団を有するビニル重合体Aとプロトン受容性原子団を有するビニル重合体Bとを含有するビニル系重合体(アクリル樹脂)を製造し、ビニル系重合体からフィルムを形成し、さらに、このフィルムを使用した光ディスクを作製した。

[プロトン供与性原子団を有するビニル重合体Aの製造]

500mLのオートクレーブに重合溶媒としてアセトン200gを投入し、メタクリル酸トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカー8 つイル (TCDMA) 56.1g (29モル%)、アクリル酸ブチル (BA) 73.1g (65モル%)、アクリル酸 (AA) 3.8g (6 モル%)を秤取し、重合開始剤としてラウロイルパーオキシド0.4gをモノマ混合物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温 (25℃)で窒素ガスを約1時間通し、溶存酸素を置換した後、窒素気流下に60℃まで昇温した。同温度を約18

時間保持し、プロトン供与性原子団を有するビニル系重合体Aのアセトン溶液を得た。このときの重合率は98%以上であった。

[プロトン受容性原子団を有するビニル重合体Bの製造]

500mLのオートクレーブに重合溶媒としてアセトン200g を投入し、メタクリル酸メチル(MMA)88.8g(81.6モル%)、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0².6]デカー8ーイル(TCDMA)37.1g(15.5モル%)、2,2,6,6,-テトラメチルピペリジルメタクリレート7.1g(2.9モル%)を秤取し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.4gをモノマ10 混合物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温(25℃)で窒素ガスを約1時間通し、溶存酸素を置換した後、窒素気流下に60℃まで昇温した。同温度を18時間保持し、ビニル系重合体Bのアセトン溶液を得た。このときの重合率は98%以上であった。

15 <光透過層フィルムの製造>

20

25

得られたプロトン供与性原子団を有するビニル系重合体Aのアセトン溶液とプロトン受容性原子団を有するビニル系重合体Bのアセトン溶液を4:6の重量比で混合してビニル重合体混合物を得た。その後、略称AO-50及び略称HP-10で示される酸化防止剤をビニル重合体混合物に対して各々0.1%加え、完全に溶解させた後、その溶液をガラス板上に塗布した。その後、100℃で10分間加熱乾燥した後、150℃で15分間加熱乾燥して溶媒を除去し、厚さ約100μmの光透過層フィルムを作製した。作製したフィルムを評価用試料とし、以下の測定法により、熱膨張量、熱膨張比を求め、上記実施例1と同様の測定法により光透過率、複屈折、膜厚、膜厚精度を

各々評価した。評価結果は、後述する表 5 にまとめて示した。 [熱膨張量、熱膨張比]

光透過層を形成する各材料から評価試験片として、サイズ(4 mm×20 mm)のフィルムを作製し、30℃から80℃に温度を上昇させたときの一軸方向における熱膨張量を測定した。測定には、Seiko Instruments 社製の SSC/5200を使用し、測定条件は、昇温速度2℃/min、測定モードを引張りモードとした。また、ポリカーボネートから形成される支持基盤からサイズ(4 mm×20 mm)の評価試験片を作製し、同様に熱膨張量を測定した。熱膨張量の測定方法は、30℃において上記サイズの試験片における長手方向の中央部分10 mmをギャップとしてその両側に鉄製ジグを取り付け、これを上記測定条件で昇温し、80℃においてどの位の長さ膨張したかを膨張量として測定し、μm単位で表した。測定された光透過層のフィルムと支持基盤との熱膨張量について、光透過層に対する支持基盤のフィルムの熱15 膨張比を算出した。

<光ディスクの作製>

直径12cmのポリカーボネート製の支持基盤上に、粘着フィルム (積水化学製 品名:5511)をラミネートし、さらに粘着フィルム上 に上記で作製した光透過層フィルムをラミネートして光ディスクを 作製した。以下の測定法により粘着層と光透過層の屈折率差を求め、 作製した光ディスクについて、光ディスクの反りを実施例1と同様の 測定法により評価し、その結果を後述する表5に示した。

[屈折率差]

20

アッベ屈折計を用い光透過層、粘着層それぞれの屈折率を測定し、そ 25 の差を求めた。

(実施例14)

本実施例では、実施例13と同様の方法により製造したビニル系重合体A及びビニル系重合体Bを使用し、両者のビニル系重合体の混合比を変えた以外は、実施例13と同様の手順により光透過層フィルムを作製した。その後、作製したフィルムを用いて、実施例13と同様の手順により光ディスクを作製した。光透過層フィルムおよび光ディスクについて、実施例13と同様の各種特性評価を行い、結果を表5に示した。

上記混合比について、具体的には、得られたビニル系重合体Aのア 10 セトン溶液とビニル系重合体Bのアセトン溶液のアセトン溶液を 3:7の重量比で混合し、その後、完全に溶解させて、その溶液をガラス板上に塗布した後、100で10分間加熱乾燥し、さらに150°で15分間加熱乾燥して溶媒を除去し、厚さ約100 μ mのフィルムを作製し、評価用試料とした。

15 (実施例15)

20

25

本実施例では、2種類のビニル系重合体を混合せずに、以下に示す 方法により製造した1種類の単独のビニル系重合体から作製した光 透過層フィルムを用いた以外は、実施例13と同様に光ディスクを作 製した。光透過層フィルムおよび光ディスクについて、実施例13と 同様の各種特性評価を行い、結果を表5に示した。

<ビニル系重合体の製造>

メタクリル酸メチル (MMA) 98g (99モル%)、エチレンジメタクリレート (EDMA) 2g (1モル%)を秤取し、重合開始剤としてラウロイルパーオキシド 0.3gをモノマ混合物に添加して溶解した後、室温 (25 $^{\circ}$)で窒素ガスを約1時間通し溶存酸素を置換

しその混合物を 100μ mのギャップを設けたステンレス板の間に 封入した。これを60%の恒温槽に約18時間放置し、重合反応を行った。このときの重合率は99%以上であった。このステンレス板を取り外し、厚さ 100μ mのフィルムを得た。

5 (実施例16)

10

15

20

本実施例では、実施例13と同様の方法により製造したビニル系重合体A及びビニル系重合体Bを使用し、両者のビニル系重合体の混合比を変えた以外は、実施例13と同様の手順によりフィルムを作製した。その後、作製したフィルムを用いて、実施例13と同様の手順により光ディスクを作製した。光透過層フィルムおよび光ディスクについて、実施例13と同様の各種特性評価を行い、結果を表5に示した。上記混合比について、具体的には、得られたビニル系重合体Aのアセトン溶液とビニル系重合体Bのアセトン溶液のアセトン溶液を5:5の重量比で混合し、その後、完全に溶解させて、その溶液をガラス板上に塗布した後、100℃で10分間加熱乾燥し、さらに150℃で15分間加熱乾燥して溶媒を除去し、厚さ約100μmの光透過層フィルムを作製し、評価用試料とした。

(実施例17)

本実施例では、実施例13と同様の方法により製造したビニル系重合体A及びビニル系重合体Bを使用し、両者のビニル系重合体の混合比を変えた以外は、実施例13と同様の手順によりフィルムを作製した。その後、作製したフィルムを用いて、実施例13と同様の手順により光ディスクを作製した。光透過層フィルムおよび光ディスクについて、実施例13と同様の各種特性評価を行い、結果を表5に示した。

25 上記混合比について、具体的には、得られたビニル系重合体Aのア

セトン溶液とビニル系重合体 Bのアセトン溶液のアセトン溶液を 2:8の重量比で混合し、その後、完全に溶解させて、その溶液をガラス板上に塗布した後、100で10分間加熱乾燥し、さらに150 $^{\circ}$ で15分間加熱乾燥して溶媒を除去し、厚さ約100 μ mの光透 過層フィルムを作製し、評価用試料とした。

(比較例7)

10

15

20

本比較例では、プロトン供与性原子団を有するビニル重合体Aを以下の方法により製造した以外は、実施例13と同様の方法を用いて、 光透過層フィルムおよび光ディスクを作製した。光透過層フィルムおよび光ディスクについて、実施例13と同様の各種特性評価を行い、 結果を表5に示した。

[プロトン供与性原子団を有するビニル重合体A]

500 mLのオートクレーブに重合溶媒としてアセトン200gを投入し、メタクリル酸トリシクロ $[5.2.1.0^{2.6}]$ デカー8ーイル(TCDMA)58.0g(31 モル%)、アクリル酸ブチル(BA)75.0g(69 モル%)を秤取し、重合開始剤としてラウロイルパーオキシド0.4gをモノマ混合物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温(25 $\mathbb C$)で窒素ガスを約1時間通し溶存酸素を置換した後、窒素気流下で60 $\mathbb C$ まで昇温した。同温度を約18時間保持し、プロトン供与性原子団を有するビニル系重合体Aのアセトン溶液を得た。このときの重合率は99%以上であった。

(比較例8)

本比較例では、2種類のビニル系重合体を混合せずに、以下に示す 25 方法により製造した1種類の単独のビニル系重合体から作製した光 透過層フィルムを用いた以外は、実施例13と同様に光ディスクを作製した。光透過層フィルムおよび光ディスクについて、実施例13と同様の各種特性評価を行い、結果を表5に示した。

<ビニル系重合体の製造>

- 5 500mLのオートクレーブに重合溶媒としてアセトン200g を投入し、メタクリル酸メチル (MMA) 76.2g (65モル%)、アクリル酸ブチル (BA) 37.5g (25モル%)、シクロヘキシルマレイミド19.2g (10モル%)を秤取し、重合開始剤としてラウロイルパーオキシド0.4gをモノマ混合物に添加し溶解した後、
- 10 その混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温で窒素ガスを約1時間通し、溶存酸素を置換した後、窒素気流下に60℃まで昇温した。同温度を約18時間保持し、ビニル系重合体のアセトン溶液を得た。このときの重合率は99%以上であった。

<フィルムの製造>

上記溶液をガラス板上に塗布した後、100℃で10分間加熱乾燥し、更に150℃で15分間加熱乾燥して、溶媒を除去し、約100μmのフィルムを作製し、評価用試料とした。

[表5]

Г	\top	1	\top	\top	Т-	1	1	Τ-	$\overline{}$	т-	
で記して	14 X 10 0		100 6	4	0.57		91.5	C C	0 70	0.04	1.2
ア郡倒つ	157 X+07		101.0	+19	当守不可	0	5.6	当它不可	-	測定不能	測定不可
宇施匈17			99.8	±2.0	0.33	0.42	91.5	1.1	1.24	0.05	0.24
宇施匈16	0.41		100.3	±1.6	0.50	1.67	91.3	0.04	0.82	0.05	0. 25
実施例15			100.1	±1.7	0.38	ł	91.6	1. 20	1. 08	0.05	0. 15
実施例14			100.5	±1:8	0.45	0.72	91.5	0.15	0.91	0.04	0. 20
実施例13				100.2	±1.8	0. 42	1.11	91.2	0.10	0.98	0.05
項目	熱膨張量(μm)	(mm)を直	膜厚(μm)	膜厚精度(µm)	熱膨張量(µm)	モル比率(カルボキシル基/ アミノ基)	405nm 光透過率(%)	複屈折(nm)	熱膨張比(支持基盤/光透過層)	光透過層と接着層の屈折率差	反り量
	. 专柱其般	目的にく			光	過層特性	٠		熱膨張比(3	光透過層2	光ディスク

表5に示すように、比較例7の光透過層を形成するアクリル系重合体は、フィルム形成能が見られず熱膨張量を測定することができず、また、比較例8では、光透過層に対する支持基盤の熱膨張比が0.72の値と小さく、反り量が高い値となっていたが、実施例13から実施例17までは、いずれも熱膨張比が0.75~1.25の範囲内にあることから、光ディスクの反り量を低減することができた。

(実施例18)

10

本実施例では、下記プロトン供与性原子団を有するビニル重合体Aとプロトン受容性原子団を有するビニル重合体Bとを含有するビニル系重合体(アクリル樹脂)を製造し、ビニル系重合体からフィルムを形成し、さらに、該フィルム上にハードコート前駆体を塗工積層し、加熱硬化した後、この積層フィルムを使用した光ディスクを作製した。

[プロトン供与性原子団を有するビニル重合体Aの製造]

耐圧 2. 3 k g / c m² Gの4 リットルのステンレス鋼製オートクレーブに重合溶媒としてアセトン1 2 7 9 gを投入し、メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0².6] デカー8ーイル (T C D M A) 4 4 9 g (2 9 モル%)、アクリル酸ブチル (B A) 5 8 5 g (6 5 モル%)、アクリル酸 (A A) 3 0 g (6 モル%)を秤取し、重合開始 利としてラウロイルパーオキシド3. 2 gをモノマ混合物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温(2 5 ℃)で窒素ガスを約 1 時間通し、溶存酸素を置換した後、窒素気流下に60℃まで昇温した。同温度を約 1 8 時間保持し、プロトン供与性原子団を有するビニル系重合体Aのアセトン溶液を得た。このときの重合率は 9 8 %以上であった。

[プロトン受容性原子団を有するビニル重合体Bの製造]

耐圧 2. 3 k g / c m² Gの 4 リットルのステンレス鋼製オートクレーブに重合溶媒としてアセトン1 2 7 9 gを投入し、メタクリル酸メチル (MMA) 7 1 0 g (8 1. 6 モル%)、メタクリル酸トリシ クロ [5. 2. 1. 0².6] デカー8ーイル (TCDMA) 2 9 7 g (15. 5 モル%)、2, 2, 6, 6, ーテトラメチルピペリジルメタクリレート5 7 g (2. 9 モル%)を秤取し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル3. 2 gをモノマ混合物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温 (2 5') で 窒素ガスを約 1 時間通し、溶存酸素を置換した後、窒素気流下に60℃まで昇温した。同温度を18時間保持し、ビニル系重合体Bのアセトン溶液を得た。このときの重合率は98%以上であった。

<光透過層フィルムの製造>

得られたプロトン供与性原子団を有するビニル系重合体Aのアセトン溶液とプロトン受容性原子団を有するビニル系重合体Bのアセトン溶液を4:6の重量比で混合してビニル重合体混合物を得た。その後、略称AO-50及び略称HP-10で示される酸化防止剤をビニル重合体混合物に対して各々0.1%加え、完全に溶解させた後、この溶液をヒラノテクシード製コンマコータヘッドの塗工機を用い、20 基材層としてコスモシャインA-4100(東洋紡績(株)製)のPETを使用し、3m/min速度で塗工し、連続して50℃の乾燥路を3分、140℃の乾燥路を3分通して光透過層フィルムを形成した。このときのフィルムの膜厚は100,mであった。作製したフィルムを評価用試料とし、上記と同様の測定法により、本実施例の光透過層フィルムの熱膨張量、熱膨張比を求め、実施例1と同様の測定方法に

より光透過率、複屈折、膜厚、膜厚精度各々評価した。評価結果は、 後述する表 6 にまとめて示した。

<積層フィルムの製造>

ハードコート前駆体(x-12-2206)の固形分に対してテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドの15%水溶液(和光純薬(株)製)を3.3重量%添加しては一コート前駆体溶液を調整した。この溶液をヒラノテクシード製コンマコータヘッドの塗工機を用い、光透過層フィルム上に塗工し、連続して50℃の乾燥路を3分、150℃の乾燥路を3分通して積層フィルムを形成した。このときの積層フィルムの膜厚は105,mであり、光透過層フィルムの膜厚は100μmであるので、ハードコート層の膜厚は5,mである。本実施例の積層フィルムの膜厚、膜厚精度、光透過率、複屈折を実施例1と同様の測定方法により、積層フィルムのハードコート層の鉛筆硬度および密着性を実施例5と同様の測定法により各々測定した。評価結果は、後述する表6にまとめて示した。

<光ディスクの作製>

20

直径12cmのポリカーボネート製の支持基盤上に、粘着フィルム (積水化学製 品名:5511)をラミネートし、さらに粘着フィルム上 に作製した積層フィルムをラミネートして光ディスクを作製した。粘 着層と光透過層の屈折率差および作製した光ディスクの反り量を実 施例13と同様の測定方法により、その耐擦傷性を以下の測定法により測定した。結果を後述する表6に示した。

[光ディスクの耐擦傷性]

光ディスクの耐擦傷性は、摩耗試験器を用いて、荷重250g、摩 25 耗輪CSF-1、回転数100回転で行い、試験後のヘイズを耐擦傷

性の尺度とした。ヘイズ(%)は、ヘーズメーター(スガ試験器(株) 製、HGM-2)を用い、室温で測定した。

(実施例19)

本実施例では、実施例18と同様の方法により製造したビニル系重合体A及びビニル系重合体Bを使用し、両者のビニル系重合体の混合比を変えた以外は、実施例13と同様の手順により光透過層フィルムを作製した。その後、作製した光透過層フィルム上に実施例18と同様の手順によりハードコート層を形成して、積層フィルムを作製し、これを用いて光ディスクを製造した。

- 10 上記混合比について、具体的には、得られたビニル系重合体Aのアセトン溶液とビニル系重合体Bのアセトン溶液のアセトン溶液を3:7の重量比で混合し、その後、完全に溶解させて、この溶液をヒラノテクシード製コンマコータヘッドの塗工機を用い、基材層としてコスモシャインA-4100(東洋紡績(株)製)のPETを使用し、
- 15 3 m/min速度で塗工し、連続して50℃の乾燥路を3分、140℃の乾燥路を3分通して光透過層フィルムを形成した。このときの光透過層フィルムの膜厚は100,mであった。

本実施例の光透過層フィルム、積層フィルムおよび光ディスクについて、実施例18と同様の各種特性評価を行い、その結果を表6に示20 した。

(実施例20)

25

本実施例では、2種類のビニル系重合体を混合せずに、以下に示す 方法により製造した1種類の単独のビニル系重合体から作製した光 透過層フィルムを用い、以下に示す方法により作製した積層フィルム を用いた以外は、実施例18と同様にして光ディスクを製造した。本

実施例の光透過層フィルム、積層フィルムおよび光ディスクについて、 実施例18と同様の各種特性評価を行い、その結果を表6に示した。 <ビニル系重合体の製造>

メタクリル酸メチル(MMA) 98g(99モル%)、エチレンジメタクリレート(EDMA) 2g(1モル%)を秤取し、重合開始剤としてラウロイルパーオキシド 0.3gをモノマ混合物に添加して溶解した後、室温(25℃)で窒素ガスを約1時間通し溶存酸素を置換しその混合物を100,mのギャップを設けたステンレス板の間に封入した。これを60℃の恒温槽に約18時間放置し、重合反応を行った。このときの重合率は99%以上であった。このステンレス板を取り外し、厚さ100,mの光透過層フィルムを得た。

<積層フィルムの製造>

ハードコート前駆体(x-12-2206)の固形分に対してテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドの15%水溶液(和光純薬 (株) 製) を 3. 3 重量%添加してハードコート前駆体溶液を調整した。この溶液を前記光透過層上にハンドコータを用いて塗布し、5 0%/10 分乾燥後、150%/50 分間加熱して、積層フィルムを得た。このときのハードコート層の膜厚は約2 , mであった。

(実施例21)

20 本実施例では、実施例18と同様の方法により製造したビニル系重合体A及びビニル系重合体Bを使用し、両者のビニル系重合体の混合比を変えた以外は、実施例13と同様の手順により光透過層フィルムを作製した。その後、作製した光透過層フィルム上にハードコート層を実施例18と同様の手順で形成し、積層フィルムを得た。ハードコート層の膜厚は約2,mであった。その後、実施例18と同様の手順

25

により光ディスクを作製した。

上記混合比について、具体的には、得られたビニル系重合体Aのアセトン溶液とビニル系重合体Bのアセトン溶液のアセトン溶液を5:5の重量比で混合し、その後、完全に溶解させて、この溶液をヒラノテクシード製コンマコータヘッドの塗工機を用い、基材層としてコスモシャインA-4100(東洋紡績(株)製)のPETを使用し、3m/min速度で塗工し、連続して50℃の乾燥路を3分、140℃の乾燥路を3分通して光透過層フィルムを形成した。このときの光透過層フィルムの膜厚は100,mであった。

10 本実施例の光透過層フィルム、積層フィルムおよび光ディスクについて、実施例18と同様の各種特性評価を行い、その結果を表6に示した。

(実施例22)

本実施例では、実施例18と同様の方法により製造したビニル系重 15 合体A及びビニル系重合体Bを使用し、両者のビニル系重合体の混合 比を変えた以外は、実施例13と同様の手順により光透過層フィルムを作製した。その後、作製した光透過層フィルム上にハードコート層を実施例18と同様の手順で塗工し、積層フィルムを得た。ハードコート層の膜厚は約2,mであった。その後、実施例18と同様の手順 20 により光ディスクを作製した。

上記混合比について、具体的には、得られたビニル系重合体Aのアセトン溶液とビニル系重合体Bのアセトン溶液のアセトン溶液を2:8の重量比で混合し、その後、完全に溶解させて、この溶液をヒラノテクシード製コンマコータヘッドの塗工機を用い、基材層としてコスモシャインA-4100(東洋紡績(株)製)のPETを使用し、

3 m/min速度で塗工し、連続して50℃の乾燥路を3分、140℃の乾燥路を3分通して光透過層を形成した。このときの光透過層の膜厚は100,mであった。

本実施例の光透過層フィルム、積層フィルムおよび光ディスクについて、実施例18と同様の各種特性評価を行い、その結果を表6に示した。

(比較例9)

本比較例では、プロトン供与性原子団を有するビニル重合体Aを以下の方法により製造したこと、およびハードコート層を形成しなかっ 10 たこと以外は、実施例18と同様の方法を用いて光透過層フィルムおよび光ディスクを作製した。本実施例の光透過層フィルムおよび光ディスクについて、実施例18と同様の各種特性評価を行い、その結果を表6に示した。

[プロトン供与性原子団を有するビニル重合体 A]

耐圧 2.3 k g / c m² Gの4リットルのステンレス鋼製オートクレーブに重合溶媒としてアセトン1279gを投入し、 メタクリル酸トリシクロ [5.2.1.0².6] デカー8ーイル (TCDMA) 464g (31モル%)、アクリル酸ブチル (BA) 600g (69モル%)を秤取し、重合開始剤としてラウロイルパーオキシド3.2 gをモノマ混合物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温 (25℃)で窒素ガスを約1時間通し溶存酸素を置換した後、窒素気流下で60℃まで昇温した。同温度を約18時間保持し、プロトン供与性原子団を有するビニル系重合体Aのアセトン溶液を得た。このときの重合率は99%以上であった。

25 (比較例10)

本実施例では、2種類のビニル系重合体を混合せずに、以下に示す 方法により製造した1種類の単独のビニル系重合体から作製した光 透過層フィルムを用い、積層フィルムのハードコート層の膜厚を約0. 5,mとした以外は、実施例18と同様にして光ディスクを製造した。 本実施例の光透過層フィルム、積層フィルムおよび光ディスクについ て、実施例18と同様の各種特性評価を行い、その結果を表6に示し た。

<ビニル系重合体の製造>

5

耐圧 2.3 k g / c m 2 G の 4 リットルのステンレス鋼製オートクレーブに重合溶媒としてアセトン 1 2 7 9 g を投入し、メタクリル酸メチル (MMA) 6 1 0 g (6 5 モル%)、アクリル酸ブチル (BA) 3 0 0 g (2 5 モル%)、シクロヘキシルマレイミド 1 5 4 g (1 0 モル%)を秤取し、重合開始剤としてラウロイルパーオキシド 3.2 gをモノマ混合物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。その後、25℃で窒素ガスを約1時間通し、溶存酸素を置換した後、窒素気流下に60℃まで昇温した。同温度を約18時間保持し、ビニル系重合体のアセトン溶液を得た。このときの重合率は99%以上であった。

<フィルムの製造>

上記溶液をガラス板上に塗布した後、100℃で10分間加熱乾燥し、更に150℃で15分間加熱乾燥して、溶媒を除去し、約100
μmのフィルムを作製し、評価用試料とした。

[表6]

	項目	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	事権値つの	子野倒の	下蒙 至 1
一种样料	熱膨張量(μm)				0.41		\$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$	0 12 X+07
	(mm)を <u>首</u>				1.1			
 第	膜厚(μm)	100.2	100.5	100.1	100.3	99.8	101.0	100.6
\$	膜厚精度(μm)	±1.8	±1.8	±1.7	#1.6	±2.0	+1.9	+1
	熱膨張量(μm)	0.42	0.45	0.38	0.50	0.33	测定不可	
過層特性	モル比率(カルボキシル基/アミ/基)	1.11	0.72		1.67		0	. 1 J
	405nm 透過率(%)	91. 2	91.5	91.6	91. 3	91.5	5.6	91.5
	複屈折(nm)	0. 10	0.15	1. 20	0.04	1. 11	测定不可	·
数膨張比(熱膨張比(支持基盤/光透過層)	0.98	0.91	1.08	0.82	1.24	,	
光透過層	光透過層と接着層の屈折率差	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	測定不能	0.04
国ユーロゾーン	ハードコート前駆体		×	-12-2206			なして	x-12-2206
	鉛筆硬度			5H			l	5H
. i	HC厚み(μm)	5.0	5. 1	2. 1	2. 2	2.1	ı	0.5
指層 形状	膜厚(μm)	105.2	105.6	102. 3	102.5	101.9		101.1
フィル	膜厚精度(μm)	±2.0	±2.1	±1.9	#1.8	±2.3	1	H 0
	405nm 透過率(%)	91.8	92. 0	91.9	92.0	91.9	I	91.7
本本	. 複屈折(nm)	0. 10	0.15	1. 20	0.04		測定不可	0 13
	密着性	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100		0/100
米ディスク	耐擦傷性	1.5	1.6	2. 1	1.9	2. 4	45. 2	21.5
	反り量	0.10	0. 20	0.15	0.25	0.24	測定不可	1.2

10

表6に示すように、比較例9の光透過層を形成するアクリル系重合体は、フィルム形成能が見られず熱膨張量を測定することができず、また、比較例10では、光透過層に対する支持基盤の熱膨張比が0.72の値と小さく、反り量が高い値となっていたが、実施例18から実施例22までは、いずれも熱膨張比が0.75~1.25の範囲内にあることから、光ディスクの反り量を低減することができた。

また、比較例9のハードコートを積層しない場合、比較例10のハードコートの膜厚が薄すぎる場合は、各々耐擦傷性が低いのに対して、 実施例18から実施例22では、耐擦傷性が向上していることが分かる。

(実施例23)

本実施例では、下記ポリマAとポリマBを混合して得られた重合体にシリコーン樹脂を添加したものを基材層に塗布乾燥することで、評価用フィルムを作製した。

15 <ポリマAの製造>

耐圧 2.3 kg/cm²Gの4リットルのステンレス鋼製オートクレーブに重合溶媒としてアセトン1252gを投入し、アクリル酸ブチル(BA、和光純薬(株)製)1035g、アクリル酸(AA、和光純薬(株)製)46gを秤取した。その後、室温にて窒素ガスを約1時間通し、溶存酸素を置換した後、オートクレーブ内を加圧・密閉し、60℃まで昇温した。さらに、重合開始剤としてラウロイルパーオキシド(LPO、日本油脂(株)製)3.1g、tーブチルパーオキシド(LPO、日本油脂(株)製)3.1g、tーブチルパーオキシ2ーエチルヘキサネート(PBO、日本油脂(株)製)1.1g、αーメチルスチレンダイマー(AMSD、五井化成(株)製)0.03gをアセトン40gに溶解し、室温にて窒素ガスを約10分間通し、

溶存酸素を置換した混合溶液を添加した。その後、同温度を約14時間保持した。さらに、90℃まで昇温して同温度で約6時間保持した後、高分子溶液を得た。このときの重合率は98%以上であり、重量平均分子量は250,000であった。

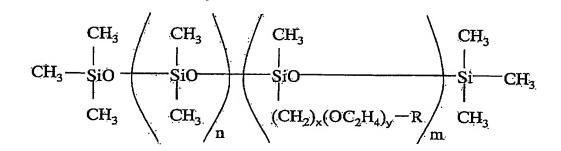
5 <ポリマBの製造>

耐圧2.3 kg/cm2Gの4リットルのステンレス鋼製オートク レーブに重合溶媒としてアセトン1500gを投入し、メタクリル酸 メチル(MMA、和光純薬(株)製)749g、メタクリル酸トリシ クロ[5.2.1.0^{2,6}] デカー8ーイル (TCDMA、日立化成 (株) 製) 103g、アクリル酸ブチル(BA) 69g、2, 2, 6, 6, 10 ーペンタメチルー4-ピペリジルメタクリレート (LA-87、日立 化成(株)製) 79gを秤取した。その後、室温にて窒素ガスを約1 時間通し、溶存酸素を置換し、オートクレーブ内を加圧・密閉にして、 65℃まで昇温した後、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリ ル (AIBN、和光純薬 (株) 製) 3. 0g、アゾビスシクロヘキサ 15 ノン-1-カルボニトリル(ACHN、和光純薬(株)製)1.0g をアセトン40gに溶解して、室温にて窒素ガスを約10分間通し、 溶存酸素を置換した混合溶液を添加した。その後、同温度を約18時 間保持した。その後、90℃まで昇温して同温度で約6時間保持して 高分子溶液を得た。このときの重合率は98%以上であり、重量平均 20 分子量は65,000であった。

(フィルムの作製)

得られたポリマAワニスとポリマBワニスとを4:6の固形分の比率で混合すると共に、離型剤としてSH28PA(ポリオキシエチレン構造を有する側鎖で変性されたジメチルポリシロキサン共重合体)

(東レ・ダウコーニング(株)製、下式の構造を有する)



(式中、nは約1000、mは約400、Rはアルキル基又は水素である)

を混合樹脂に対して0.05%添加した。その溶液を、ヒラノテクシード製コンマコータヘッドの塗工機を用い、原反PET(コスモシャインA-4150、東洋紡績(株))に3m/min速度で塗工し、連続して50℃の乾燥路を3分、140℃の乾燥路を3分通して評価用フィルムとした。なお、使用した原反PETの膜厚は125μmであり、膜厚精度は1.5μmであり、塗工面の表面平滑性は5nmである。

(実施例24)

本実施例では、樹脂に対して離型剤であるSH28PA(東レ・ダウコーニング(株)製)の添加量を0.20%とした以外は、実施例23と同様の手順によりフィルムを作製した。

(実施例25)

15

本実施例では、実施例23で作製したフィルムの光透過層上に下記 ハードコート前駆体を塗工積層し、加熱硬化することでハードコート 層を形成し、これを評価用フィルムとした。

20 <ハードコート前駆体>

耐圧 2. $3 \text{ kg/cm}^2 \text{ GO } 4 \text{ J} \text{ y} \text{ h} \text{ h} \text{ v} \text{ v} \text{ v} \text{ J} \text{ o} \text{ o} \text{ g} \text{ e} \text{ d} \text{ d} \text{ v} \text{ v} \text{ h} \text{ v} \text{ o} \text{ o} \text{ g} \text{ e} \text{ d} \text{ d} \text{ d} \text{ e} \text{ e} \text{ d} \text{ e} \text{ d} \text{ e} \text{ e} \text{ d} \text{ e} \text{ e} \text{ e} \text{ e} \text{ d} \text{ e} \text{$

10 <ハードコート層の形成>

15

得られたハードコート前駆体の固形分に対してテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドの15%水溶液(和光純薬(株)製)を3.3重量%添加してハードコート前駆体溶液を調整した。この溶液をヒラノテクシード製コンマコータヘッドの塗工機を用い、上記実施例1で作製したフィルム上に塗工し、連続して50%の乾燥路を3分、150%の乾燥路を $3分通して積層フィルムを形成した。このときの積層フィルムの膜厚は<math>82.9\mu$ mであったので、光透過層の膜厚を差し引きすると、ハードコート層の膜厚は 3.0μ mとなる。

上記実施例23~実施例25により作製された各評価用フィルム (光透過層フィルム、基材層、これらが積層された積層フィルム)について、ヘイズ、光透過率、複屈折、膜厚 (μm)・膜厚誤差、表面平滑性、ハードコート層の鉛筆硬度、フィルムの耐擦傷性を上記の測定方法により、ガラス転移温度、色相、静摩擦係数、折り曲げ加工性、ハリツキ性を下記の測定方法により測定・評価した。

25 [ガラス転移温度 (Tg)]

DVAで測定した。測定装置として、(株) ユービーエム製 レオスペクトラーDVE-V4を使用した。測定条件は、昇温速度3.0 $^{\circ}$ $^{\circ}$

5 [色相(イエローネスインデックス)(%)]

フィルムの色相(黄色度)は、イエローネスインデックスについて、 色差計(日本電色工業製COH-300A)を用いて測定した。

[静摩擦係数]

静摩擦係数は、 $20 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ のガラス基板上にフィルムをラ 10 ミネートし、その上に底面が直径3 cm、高さ2 cm、重量75 g の 円柱体の底面にPETフィルム(コスモシャインA4150)を張り付けたものを乗せ、フィルムを傾けて円柱体が動き始めた角度を θ とし、角度 θ から静摩擦係数 μ = t an θ (θ : 円柱体が動き始めた角度)を算出し、静摩擦係数 μ とした。

15 [折り曲げ加工性]

フィルムを折り曲げた際の亀裂の有無及び白化現象の程度を目視により観察した。亀裂及び白化現象が観察されなかったときにその評価を〇とし、観察されたときにその評価を×とした。

「ハリツキ性」

原反PETに塗工したフィルムを、サイズ15cm×1mに切り出した。切り出したフィルムについて光透過層フィルム面側を下にして、フィルムを平らにした状態で、室温 (25℃)、離型速度100mm/secの範囲で、長方形の短辺を上底とし、上底左側から上底右側方向へ、剥がれた量が長辺と短辺を比べ常に短辺側の方が多くなるように上底を全て剥がし、次いで長辺左右が同程度の位置になるよう剥

がし、下底に向けて原反PETを剥がした。この時、剥がしたPETフィルムは高さ30cm以下になるように剥がした。ハリツキの値は原反PETとのはがし残り個数を測定した。測定枚数は、各々5枚とし、値は合計数を測定し、1m 2 当たりの個数に換算して表記した。

5 上記の測定方法により測定された結果を表7に示す。

【表7】

	#±. ki	1- Siz /II:	実施例	実施例	実施例
	特性	上評価	2 3	2 4	2 5
		AポリマTg (℃)		-12	
	成	BポリマTg (°C)		1 1 6	
	分	プレンド比率		4/6	
		離型剤量	0.05	0.20	0.05
		Σtan"	8. 4	8.6	8. 4
		405nm 光透過率(%)	9 2	9 1	9 2
光透過層	特	複屈折 (n m)	-0.6	-0.6	-0.6
	性	ヘイズ (%)	0.4	0.5	0.4
·	'-	色相(%)	0.5	0.5	0.5
		折曲げ加工性	0	0	0
		静摩擦係数	0.393	0.374	0.393
	形	膜厚(μm)	79.9	80.2	79.9
	状	膜厚精度 (μm)	±1.1	±1.0	±1.1
	形状	膜厚(μm)	125	1 2 5	1 2 5
基材層		膜厚精度 (μm)	±1.5	±1.5	±1.5
		表面平滑性 (nm)	5	5	5
	離型	ハリツキ性 (個/5枚)	2	. 0	2
	性	ハリツキ性 (個/m²)	2.70	0.00	2.70
	ハー	・ドコート層の鉛筆硬度		_	6 H
積層フィルム	ハー	ドコート層厚み(μm)	1		3. 0
	40)5nm 光透過率 (%)	_	_	92.9
		複屈折 (nm)	-0.6	-0.6	-O. 7
		耐擦傷性	_		1. 5

表7に示すように、所定量のシリコーン樹脂を添加した実施例23 乃至実施例25の各フィルムは、光透過率が高く、ヘイズが低く、複 屈折が所定値より低いことから光学特性が良好であり、また、1m³ 当たりのはがし残り個数が3個以下であり離型性が良好であった。ま た、実施例25のようにハードコート層を光透過層上に形成すること により、フィルムの耐擦傷性をも向上させることができる。

(実施例26)

本実施例では、ポリマ全体に対して分子量1万以下のポリマの占め る量が4.2重量%である、ポリマA及びポリマBの混合物を使用し 10 た。

<ポリマAの製造>

25

耐圧2.3kg/cm2Gの4リットルのステンレス鋼製オートク レーブに重合溶媒としてアセトン1252gを投入し、アクリル酸ブ チル (BA、和光純薬 (株) 製) 1035g、アクリル酸 (AA、和 光純薬(株)製)46gを秤取した。その後、室温にて窒素ガスを約 15 1時間通し、溶存酸素を置換し、オートクレーブ内を加圧・密閉にし て、60℃まで昇温した後、重合開始剤としてラウロイルパーオキシ ド(LPO、日本油脂製) 3.1g、tーブチルパーオキシ2-エチ ルヘキサネート (PBO、日本油脂製) 1.1g、αーメチルスチレ ンダイマー(AMSD、五井化成製) 0. 03gをアセトン40gに 20 溶解し、室温にて窒素ガスを約10分間通し、溶存酸素を置換した混 合溶液を添加した。その後、同温度を約14時間保持した。さらに9 0℃まで昇温して、同温度で約6時間保持した後、高分子溶液を得た。 このときの重合率は98%以上であり、重量平均分子量は250,0 00であった。

<ポリマBの製造>

耐圧2.3 kg/cm2Gの4リットルのステンレス鋼製オートク レーブに重合溶媒としてアセトン1500gを投入し、メタクリル酸 メチル(MMA、和光純薬(株)製)749g、メタクリル酸トリシ クロ[5.2.1.0^{2,6}] デカー8ーイル (TCDMA、日立化成 (株) 5 製) 103g、アクリル酸ブチル(BA) 69g、2, 2, 6, 6, ーペンタメチルー4-ピペリジルメタクリレート (LA-87、日立 化成(株)製) 79gを秤取した。その後、室温にて窒素ガスを約1 時間通し、溶存酸素を置換し、オートクレーブ内を加圧・密閉にして、 60℃まで昇温した後、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリ 10 ル (AIBN、和光純薬 (株) 製) 3.0g、アゾビスシクロヘキサ ノン-1-カルボニトリル (ACHN、和光純薬 (株) 製) 1.0g をアセトン40gに溶解して、室温にて窒素ガスを約10分間通し、 溶存酸素を置換した混合溶液を添加した。さらに、同温度を約18時 間保持し、90℃まで昇温した後、同温度で約6時間保持し、高分子 15 溶液を得た。ポリマBの重合率は98%以上であり、重量平均分子量 は75,000であった。

<フィルムの作製>

得られたポリマAワニスとポリマBワニスとを4:6の固形分の比 20 率で混合し、その溶液をヒラノテクシード製コンマコータヘッドの塗 工機を用い、原反PET(コスモシャインA-4100、東洋紡績 (株))に3m/min速度で塗工し、連続して50℃の乾燥路を3 分、140℃の乾燥路を3分通して評価用フィルムを作製した。

(実施例27)

25 本実施例では、ポリマB合成時の反応温度を60℃から62℃に変

えた以外は、実施例26と同様の手順により評価用フィルムを作製した。ポリマBの重合率は98%以上であり、ポリマBの重量平均分子量は71,000であった。

(実施例28)

本実施例では、ポリマA合成時の反応温度を60℃から65℃に変えた以外は、実施例26と同様の手順によりフィルムを作製した。ポリマAの重合率は98%以上であり、ポリマAの重量平均分子量は135,000であった。

上記実施例 2 6 ~実施例 2 8 により作製された各評価用フィルム (光透過層フィルム、基材層、これらが積層された積層フィルム) について、ガラス転移温度、光透過率、色相、折り曲げ加工性、はりつき性、複屈折、膜厚 (μm)・膜厚誤差、表面平滑性を上記の測定方法により、ポリスチレン換算分子量を下記の測定方法により測定・評価した。結果を表 9 に示す。

15 [ポリスチレン換算分子量]

ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)により、ポリスチレン換算分子量を求めた。測定条件は表1に示すとおりとした。

【表8】

カラム	Shodex OHpak SB-G+SB-806M HQX2本			
溶離液	DMF+0.06M LIBr+0.04M H _{.3} PO ₄ .			
温度	カラム恒温槽 40℃			
流速	1. Qm l∕min			
流圧	46kg·f/cm²			
濃度	約2mg/ml (サンプルを室温で真空乾燥した物を使用)			
前処理	0.2 μmフィルター濾過			
検出器	RI-8011			

また、分子量1万以下の量は、分子量分析チャートにおいて面積比で算出したものである。測定器は東ソー(株)製のHLC-802Aを使用した。

35000 5000 0 ro 0 実施例2 ∞ g Ŋ Ω N 0 H 1-0 十1. 0 6 0 S 0 0 O 0 実施例27 71000 -12116 ည 0 0 9 0 ស S 0 . H 7 12 +1. -0 0 თ . Ŋ 0 . . . ∞ တ 0 4 5 5 0 0 0 0 5000 ∞ 0 0 実施例2 7 $^{\circ}$ ro വ വ 2 ± 1 . 0 # 1. -0-0 79. ß 0 0 4. 6 0 : B) 分子量10000以 % (A) Bポリマの分子量 (Mw) Aポリマの分子量 (Mw) (%) ヘリシキ杆 (個/m²) ハリツキ性 (個/5枚) B ポリマTg (℃) 表面平滑性 (nm) 下の割合 膜厚精度 (μm) 膜厚精度 (μm) 折曲げ加工性 複屈折 (nm) 405nm 光透過率 Σ tan δ 膜厚 (µm) 膜厚 (mm) 色相(%) AポリマTg 特性評価 混合 AB 成分 特 性 形 状 形 荣 特 性 積層フィルム 光透過層 基材層

[表9]

表9に示すように、実施例 $26\sim28$ の各フィルムは、いずれもガラス転移温度が25 ℃以上であるポリマBの分子量が70,000以上であり、ポリマA及びポリマBの混合後における分子量1 万以下のポリマの占める量が10 重量%以下であるため、1 m^2 当たりのはがし残り個数は3 個以下となり、離型性が良好であった。

以下の実施例29~33では、光透過層上に表面硬度が鉛筆硬度で3H以上のハードコート層をさらに形成した積層フィルムを作製し、これを評価したものである。

(実施例29)

10 本実施例では、実施例26と同様にして得たフィルム上に下記ハードコート前駆体Aを塗布し、これを加熱硬化させ、積層フィルムを作製した。

<ハードコート前駆体A>

耐圧 2. 3 k g / c m ² G の 4 リットルのステンレス鋼製オートクレープに溶媒としてブタノール (和光純薬 (株) 製) 1 2 0 0 g を投入し、テトラエトキシシラン (信越化学 (株) 製) 3 2 g、メチルトリエトキシシラン (信越化学 (株) 製) 1 8 7. 6 g、ジメチルジエトキシシラン (信越化学 (株) 製) 1 8 0. 4 g を秤取し、撹拌しながら蒸留水 8 0 g を添加した。その後、1 0 %水酸化カリウム溶液 0.

20 04gを添加し、撹拌しながら60℃に昇温した。同温度を2時間保持し、ハードコート前駆体Aを得た。このときの固形分量は20%であった。

<ハードコート層の形成>

得られたハードコート前駆体Aの固形分に対してテトラメチルア 25 ンモニウムハイドロオキサイドの15%水溶液(和光純薬(株)製)

を3.3重量%添加してハードコート前駆体溶液を調整した。この溶液をヒラノテクシード製コンマコータヘッドの塗工機を用い、光透過層フィルム上に塗工し、連続して50℃の乾燥路を3分、150℃の乾燥路を3分通して積層フィルムを形成した。このときのハードコート層の膜厚は、光透過層の膜厚を差し引きして算出した。

(実施例30)

ハードコート前駆体Aの替わりに、市販品のハードコート前駆体 (信越化学(株)製 X-12-2206)を用いた以外は、実施例 29と同様にして積層フィルムを作製した。

10 (実施例31)

本実施例では、光透過層フィルムとして実施例2で作製したフィルムを用い、ハードコート層の膜厚を約2μmとした以外は、実施例30と同様にして積層フィルムを作製した。

(実施例32)

本実施例では、光透過層フィルムとして実施例3で作製したフィルムを用いた以外は、実施例30と同様にして積層フィルムを作製した。上記実施例29~32により作製された各フィルム(光透過層フィルム、基材層フィルム、積層フィルム)について、実施例26と同様の各種特性を評価すると共に、ハードコート層の特性に関する評価を
 実施例5と同様に行った。なお、外観の評価は下記のとおりである。結果を表10に示す。

[外観]

ハードコート層表面の外観を目視および顕微鏡(倍率200倍)により評価した。評価基準としては、目視および顕微鏡の両方でクラックが全く確認できない場合には〇、目視では確認できないが顕微鏡で

はクラックが確認できる場合には△、目視で明らかにクラックが確認できる場合には×とした。

【表10】

			-7.7	実施例	実施例	実施例	実施例
項目			29	30	31	32	
ハード	ハードコート ハードコート前駆体			前駆体A	X-12-2206		
層	An At an at		6H	5H			
			ポリマーATg(℃)	-12			
			ポリマーBTg(℃)	116			
	成分	ポリマーAの分子量(Mw)		250	0000	250000	135000
		ポリマーBの分子量(Mw)		75000		71000	75000
ļ		混合物	分子量1万以下の割合(%)	4.	2	5.0	4. 8
		(A:B)	ブレンド比率(A:B)	4	: 6	4:6	4:6
光透過			$\Sigma an \delta$		8. 5		7. 9
層			405nm 光透過率(%)	9	2	92	92
	特性		色相(%)	0. 5		0. 5	0.5
			複屈折(nm)	-0.6		-0.8	-0.5
			ヘイズ(%)		0. 5		0. 5
]			折り曲げ加工性		0		0
	形状	膜厚(μm)		79. 8		79.4	79. 3
			膜厚精度(μm)	±1.2		±1.4	±1.0
	形状		膜厚(μm)	125			
基材層			膜厚精度(μm)	±1.5			
			表面平滑性(nm)			5	
	形状	•	HC膜厚(μm)	5. 2	5. 1	2. 1	4. 9
			膜厚(μm)	85. 0	84. 9	81.5	84. 2
			膜厚精度(μm)	±1.2	±1.3	±1.3	±1.2
			表面平滑性(nm)	8. 0	9. 0	7. 9	8. 1
			外観	0	0	0	0
積層	特性		405nm 透過率(%)	92. 5	92. 6	92. 5	92. 2
フィルム			色相(%)	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
		-	複屈折(nm)	-0.6		-0.8	-0.5
			折り曲げ加工性	0	0	0	0
			密着性	0/100	0/100	0/100	0/100
			はりつき性(5枚/個)	О	0	2	0
			はりつき性(㎡/個)	0. 00	0. 00	2. 70	0. 00
			耐擦傷性	1.3	1. 1	1. 9	1. 2

表10に示すように実施例29~32の各フィルムは、いずれもガラス転移温度が25℃以上であるポリマBの分子量が70,000以上であり、ポリマA及びポリマBの混合後における分子量1万以下のポリマの占める量が10重量%以下であったため、 $1 m^2$ 当たりのはがし残り個数は3個以下となり、離型性が良好であり、なおかつ、ハードコート層の鉛筆硬度が3H以上であったため耐擦傷性も良好であった。

従って、分子量が1万以下である低分子ポリマの占める量が、ポリマ全体に対して10重量%以下である熱可塑性樹脂又はビニル系重 6体、特に2種以上のビニル系重合体を混合したポリマを用いることにより、光透過性やフィルム強度に加え、表面平滑性および離型性が共に良好な光学部品用フィルムを得ることができる。

以下の実施例33、実施例34、実施例36は、光学部品用積層フィルムの基材層として、離型処理を施さず、膜厚が 125μ m、膜厚精度が $\pm 0.8\mu$ m、表面平滑性がそれぞれ5nm、10nm、5nmであるPET基材を使用し、実施例35は、光学部品用積層フィルムの基材層として、その表面を離型処理し、膜厚が 50μ mであり、膜厚精度がそれぞれ $\pm 0.7\mu$ m、表面平滑性がそれぞれ18nmであるPET基材を使用した。

20 (実施例33)

15

本実施例では、光透過層として、下記ポリマAとポリマBとを混合 したポリマを使用した。

<ポリマAの製造>

耐圧 2. $3 \text{ k g / c m}^2 \text{ G} \text{ O} 4 \text{ J}$ ットルのステンレス鋼製オートク 25 レーブに重合溶媒としてアセトン 1 2 7 9 g を投入し、アクリル酸ブ

チル(BA、和光純薬(株)製)994g、アクリル酸(AA、和光純薬(株)製)86g、イソプロピルアルコール(IPA、トクヤマ(株)製)160gを秤取した。その後、室温にて窒素ガスを約1時間通し、溶存酸素を置換した後、重合開始剤としてラウロイルパーオキシド(LPO、日本油脂(株)製)0.72g、tープチルパーオキシ2ーエチルヘキサネート(PBO、日本油脂(株)製)0.24g、分子量調整剤としてαーメチルスチレンダイマー0.054gをアセトン40gに溶解し、室温にて窒素ガスを約10分間通し、溶存酸素を置換した混合溶液を添加した。その後、オートクレープ内を加圧・密閉にして、60℃まで昇温し、同温度で約20時間保持した後、90℃まで昇温した。さらに、同温度で約10時間保持し、高分子溶液を得た。得られた高分子溶液の重合率は97%以上であった。<ポリマBの製造>

耐圧 2. 3 k g / c m² Gの 4 リットルのステンレス鋼製オートクレーブに重合溶媒としてアセトン1 2 7 9 gを投入し、メタクリル酸メチル (MMA、旭化成 (株) 製) 8 1 0 g、メタクリル酸トリシクロ [5.2.1.0².6] デカー8ーイル (TCDMA、日立化成 (株)製) 2 0 5 g、アクリル酸ブチル (BA) 3 2 g、2,2,6,6ーテトラメチルー4ーピペリジルメタクリレート (FA 7 1 2 HM、日立化成 (株)製) 3 2 gを秤取した。その後、室温にて窒素ガスを約1時間通し、溶存酸素を置換した後、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN、和光純薬 (株)製) 2.88 g、アゾビスシクロヘキサノンー1ーカルボニトリル (ACHN、和光純薬 (株)製) 0.96 gをアセトン40 gに溶解して、室温にて窒素ガスを約25 10分間通し、溶存酸素を置換した混合溶液を添加した。その後、オ

ートクレーブ内を加圧・密閉にして60℃まで昇温し、同温度を約20時間保持した。さらに、90℃まで昇温した後、同温度で約10時間保持し、高分子溶液を得た。得られた高分子溶液の重合率は97%以上であった。

5 (積層フィルムの作製)

得られたポリマAワニスとポリマBワニスを3:7の固形分の比率により混合し、混合した溶液をヒラノテクシード製コンマコータヘッドの塗工機により、基材層(PET、コスモシャインA-4150、東洋紡績(株)製)上に3m/min速度で塗工し、連続して50 $^{\circ}$ の乾燥路を3分、140 $^{\circ}$ の乾燥路を3分通して光透過層を形成し、これを評価用積層フィルムとした。

(実施例34)

10

15

本実施例では、基材層としてコスモシャインA-4100 (東洋紡績 (株) 製)のPETを使用した以外は、実施例33と同様の手順により積層フィルムを作製した。

(実施例35),

本実施例では、基材層として表面処理されたピューレックスA71 (帝人デュポンフィルム(株)製)のPETを使用した以外は、実施 例33と同様の手順により積層フィルムを作製した。

20 (実施例36)

本実施例では、実施例33で作製した積層フィルムの光透過層上に下記ハードコート前駆体を塗工積層し、加熱硬化することでハードコート層を形成し、これを評価用積層フィルムとした。

(ハードコート前駆体)

25 耐圧 2. 3 k g / c m ² G の 4 リットルのステンレス鋼製オートク

レーブに溶媒としてブタノール (和光純薬 (株) 製) 1200gを投入し、テトラエトキシシラン (信越化学 (株) 製) 32g、メチルトリエトキシシラン (信越化学 (株) 製) 187.6g、ジメチルジエトキシシラン (信越化学 (株) 製) 180.4gを秤取し、撹拌しながら蒸留水80gを添加した。その後、10%水酸化カリウム溶液0.04gを添加し、撹拌しながら60℃に昇温した。同温度を2時間保持し、ハードコート前駆体を得た。このときの固形分量は20%であった。

(ハードコート層の形成)

- 10 得られたハードコート前駆体の固形分に対してテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドの15%水溶液(和光純薬(株)製)を3.3重量%添加してハードコート前駆体溶液を調整した。この溶液をヒラノテクシード製コンマコータヘッドの塗工機を用い、上記実施例1で作製したフィルム上に塗工し、連続して50℃の乾燥路を3分、15 150℃の乾燥路を3分通して積層フィルムを形成した。このときの積層フィルムの膜厚は82μmであったので、光透過層の膜厚を差し引きすると、ハードコート層の膜厚は2.4μmとなる。
- 上記実施例 3 3 ~実施例 3 6 により作製された各光透過層および積層フィルムについて、ガラス転移温度 (Tg)、405 n m光透過20 率、色相 (イエローネスインデックス)、膜厚 (μm)、膜厚精度 (μm)、表面平滑性 (nm)、折り曲げ加工性、離型性 (ハリツキ性)、ハードコート層の鉛筆硬度、積層フィルムの耐擦傷性を上記と同様の測定法により評価した。また、相分離状態、反り状態を下記の方法により評価した。結果を表 1 1 に示す。
- 25 [相分離状態の観察]

ポリマAとポリマBとを混合した際の相分離状態は、目視により透明性を観察して評価した。評価方法は、目視観察により透明である場合に相分離が観察されなかったものとしてその評価をOとし、僅かに白濁した場合に相分離が多少観察されたものとしてその評価を△とし、さらに白濁した場合に相分離が観察されたものとしてその評価を×とした。

[反り状態の観察]

恒温恒湿槽を用いて、温度80℃、湿度85%RHの条件下で100h放置したフィルムの反り状態を観察した。評価方法は、フィルム10 に反りが観察されなかった場合にその評価を○とし、フィルムに反りが観察された場合にその評価を×とした。

【表11】.

法补 氧/年		実施例	実施例	実施例	実施例			
特性評価 			3 3	3 4	3 5	3 6		
	成分	AポリマTg	-12					
		BポリマTg	115					
		ブレンド比率	3:7					
		Σtanδ	2. 5	2. 5	2. 5	2.5		
光透過		405nm 光透過率(%)	9 2	9 2	9 2	9 2		
	特性	色相 (%)	0.5	0.5	0.6	0.5		
		折曲げ加工性	0	0	0	0		
		反り	0	0	0	0		
		膜厚(μ m)	79.6	79.8	79.7	79.6		
	形状	膜厚精度 (μ m)	±1.5	±1.5	±1.8	±1.5		
		表面平滑性 (nm)	1 3	18	3 0	1 3		
	形状	膜厚(μm)	1 2 5	1 2 5	5 0	1 2 5		
基材層		膜厚精度 (μm)	±0.8	±0.8	±0.7	±0.8		
23.77,78		表面平滑性 (nm)	5	1 0	18	5		
	Þ	雅型処理の有無	無し	無し	有り	無し		
	離型	はりつき性 (個/5枚)	2	2	0	2		
	性	はりつき性 (個/m²)	2.66	2.66	0.00	2.66		
積層フ	ハート	ジュート層の鉛筆硬度	_		_	6 H		
イルム	ハードコート層厚み (μm)		_	_	_	2. 4		
•	405nm 光透過率 (%)		_	_	_	92.8		
	複屈折 (nm)					0.12		
	耐擦傷性			_		1. 5		

表11に示すように、実施例33及び実施例34は、基材層に離型処理を施さず表面平滑性を10nm以下とし、実施例35は、基材層に離型処理を施して表面平滑性を20nm以下としたため、はりつきによる剥がし残りがほとんど見られず、離型性が良好であった。さらに、実施例36のようにハードコート層を光透過層上に形成することにより、積層フィルムの耐擦傷性を向上させることができる。

従って、基材層の表面平滑性を所定の値に規定することで、基材層と光透過層とのはりつきを防止することができ、光透過性やフィルム強度に加え、表面平滑性と離型性が共に良好な光学部品用フィルムを得ることができる。

以下の実施例37~実施例40は、いずれも光透過層及び粘着層を有する2層積層構造の光学部品用フィルムに関し、実施例41は、実施例37の積層フィルムの光透過層上にさらにハードコート層を形成した3層積層フィルムに関するものである。

15 (実施例37)

10

20

25

本実施例では、実施例33のポリマAとポリマBとを1:9で混合した溶液を使用して下記のとおり光透過層用のフィルムを作製し、該光透過層用のフィルムと接着層用のフィルムを積層して2層積層フィルムを作製した。その後これを支持基盤上に貼り付け、サンプルとした

<2層積層フィルムの作製>

ポリマA及びポリマBの混合溶液をヒラノテクシード製コンマコータヘッドの塗工機を用い、基材上に塗工し、乾燥して光透過層フィルムを作製した。その後、ダブルタックテープ#5511 (積水化学工業(株))の粘着層を、上記基材を剥離しつつ光透過層フィルム上

にラミネートし、積層フィルムを作製した。なお、この時点での積層 フィルムは、光透過層/粘着層/粘着層側の基材層の3層構造であり、 粘着層側の基材層は使用時に剥離されるものである。

上記で作製した積層フィルムのうち、光透過層と粘着層からなる 2 層積層フィルムの厚さは 110μ mであり、405 n mにおける光透過率は、88.4%であった。また、光透過層の単独のフィルムにおける波長 405 n mの光透過率は 92.3%であった。

<ポリカーボネート支持基盤の作製>

射出成形機 I S - 5 5 E P N (東芝機械 (株) 製)を使用し、シリンダー温度 3 0 0 ℃、金型温度 1 0 0 ℃の条件下で成形し、外形 8 6 mm、内径 1 5 mm、厚み 1 . 2 mmのサイズである円盤状のポリカーボネートから形成される支持基盤とした。その後、上記方法で作製された 3 層構造の積層フィルムの基材層を剥離しつつ、光透過層と粘着層からなる 2 層積層フィルムを円盤状ポリカーボネート基盤上に 15 貼り付けた。

(実施例38)

本実施例では、2層積層フィルムの膜厚を変えたものであり、基本的には実施例37と同様の手順を用いてサンプルを作製した。作製した2層積層フィルムの膜厚は 50μ mであり、405nmにおける光透過率は89.1%であった。また、光透過層のフィルム単独の波長405nmにおける光透過率は93.2%であった。

(実施例39)

20

本実施例では、2層積層フィルムの膜厚を変えたものであり、基本的には実施例37と同様の手順を用いてサンプルを作製した。作製した2層積層フィルムの膜厚は150μmであり、405nmにおける

光透過率は88.1%であった。また、光透過層のフィルム単独の波長405nmにおける光透過率は91.3%であった。

(実施例40)

本実施例では、2層積層フィルムの膜厚を変えたものであり、基本的には実施例37と同様の手順を用いてサンプルを作製した。作製した2層積層フィルムの膜厚は 200μ mであり、405nmにおける光透過率は87.9%であった。また、光透過層のフィルム単独の波長405nmにおける光透過率は90.8%であった。

(実施例41)

10 本実施例では、実施例37で作製した積層フィルムの光透過層上にさらに下記ハードコート前駆体を塗工積層し、加熱硬化することでハードコート層を形成し、ハードコート層/光透過層/粘着層/粘着層側の基材層からなる4層構造の積層フィルム作製した。その後、この4層構造の積層フィルムの基材層を剥離しつつ、ハードコート層、光透過層および粘着層からなる3層積層フィルムを支持基盤上に貼り付けサンプルとした。

(ハードコート前駆体)

耐圧 2.3 k g / c m 2 G の 4 リットルのステンレス鋼製オートクレーブに溶媒としてブタノール (和光純薬 (株)製) 1 2 0 0 g を投20 入し、テトラエトキシシラン (信越化学 (株)製) 3 2 g、メチルトリエトキシシラン (信越化学 (株)製) 1 8 7.6 g、ジメチルジエトキシシラン (信越化学 (株)製) 1 8 0.4 gを秤取し、撹拌しながら蒸留水 8 0 gを添加した。その後、1 0 %水酸化カリウム溶液 0.0 4 gを添加し、撹拌しながら 6 0 ℃に昇温した。同温度を 2 時間保25 持し、ハードコート前駆体を得た。このときの固形分量は 2 0 %であ

った。

10

25

. (ハードコート層の形成)

得られたハードコート前駆体の固形分に対してテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドの15%水溶液(和光純薬(株)製)を3.3重量%添加してハードコート前駆体溶液を調整した。この溶液をヒラノテクシード製コンマコータヘッドの塗工機を用い、上記実施例1で作製した積層フィルムの、粘着層と反対側の光透過層上に塗工し、連続して50%の乾燥路を3分、150%の乾燥路を3分通して積層フィルムを形成した。このときの積層フィルムの膜厚は 98μ mであったので、光透過層の膜厚を差し引きすると、ハードコート層の膜厚は 3.0μ mとなる。

上記実施例 3 7 ~ 実施例 4 1 により作製された光透過層フィルム、 2 層積層フィルム、 3 層積層フィルムについて、ガラス転移温度(Tg)、4 0 5 n mにおける光透過率、膜厚(μ m)、膜厚精度(μ m)、

15 表面平滑性 (nm)、ハードコート層の鉛筆硬度、積層フィルムの耐 擦傷性を上記と同様の方法により評価した。また、光透過層と粘着層 との屈折率差およびサンプル作製時の作業性を以下に示す測定方法 を用いて評価した。評価結果を表12に示す。

[光透過層と粘着層との屈折率差]

20 アッベ屈折計を用いて、光透過層と粘着層それぞれ単独で測定した。 測定装置として、アタゴ(株)製アッベ屈折計を使用した。

[サンプル作製時の作業性]

光透過層フィルム、粘着層及び円盤状のポリカーボネート基盤を張り合わせて支持基盤サンプルを作製する際に、光透過層及び粘着層を備えた2層積層フィルムとポリカーボネート支持基盤とを張り合わ

- 126 -

せる工程のみの作業である場合に、サンプル作製時の作業性を〇と評価した。また、円盤状のポリカーボネート支持基盤上に粘着層を形成する工程の後に、光透過層フィルムを張り合わせる工程が必要である場合に、サンプル作製時の作業性を×と評価した。

実施例4 0 0 4 H 9 || 1. 88. Ο. Ø တ 11 . က က 0 b တ 実施例40 G 4 0 0 0 7. ∞ ı 0 + 7 ġ ٥. ∞ 実施例39 0.04 150 0 115 2 ស . & # 1. 0 2 + 1 ; H 6 実施例38 9.1 0 4 2 0 1 2 . H 1 0 <u>ო</u> က 0 + Ø ∞ o 実施例37 0 4 4 ±1. . 8 8 2 0 . 0 % % (A:B) ハードコート層の鉛筆硬度 ハードコート層厚み (μm) ည 表面平滑性 (nm) AポリマTg (℃) 405nm光透過容 405 n m 光透過率 膜厚精度 (μm) 膜厚精度 (nm) 膜厚精度 (μm) 405nm 光透過率 (%) 膜厚 (μm) Σtanδ 屈折率差 膜厚 (mm) 膜厚 (mm) BポリマTg 複屈折 (nm) プワンド

工 耐擦傷性 作業性 形状 布件 成分 特性 粉茶 为 2 層積層 フィルム 3 層積層フィルム 光透過層 粘着層

[表12]

10

15

表12に示すように、実施例37乃至実施例40の2層積層フィルムの膜厚は、いずれも30~300 μ mの範囲内であり、膜厚精度及び光透過率も本発明の範囲内となっており、作業性も良好であった。また、ハードコート層を形成した実施例40の3層積層フィルムは耐擦傷性も良好であった。

以上に実施例により、本発明の光学部品用フィルムを使用して高密度DVDを製造することにより、短波長のレーザー光を照射した場合においても、光透過率が高く、低複屈折性であることから信号情報を高精度に記録及び再生することができる。また、光学部品用フィルムの可撓性が良好で強靭であることから、取り扱いや加工が容易となり、製造工程の許容幅と製品設計の許容幅が拡大する。さらに、長期に亘って高密度DVDを使用した場合にも反りの発生を低減することができるため、信号情報の記録及び再生のエラーを低減することができる。その結果、映像情報や動画情報等の発展に伴い光ディスク等に要求される記録容量の大容量化を実現することができる。

更に、適切な硬度と膜厚を有するハードコート層が表面に形成されたフィルムを使用して高密度DVDを製造した場合には、実使用時の表面耐擦傷性に優れるため、傷が付きにくく信号精度の悪化による記録容量の低下を抑制することができる。

20 また、本発明の光学部品用フィルムは、折り曲げ加工性に優れるため、表面平滑性を維持しつつフィルムをロール形状に巻き取りフィルム巻層体に形成することが可能であり、さらには使用時の離型性にも優れるため、作業性の効率向上を図ることができる。

なお、本実施形態において、本発明の光学部品用積層フィルムの具 25 体的な用途として大容量化したDVDを例として挙げたが、光学部品 はこれに限定されるものではなく、DVD用の他に、液晶タッチパネル用基材フィルム、フレキシブルディスプレイ用基材フィルム、液晶パネル用位相差フィルム、電子ペーパー等の光学部品として適用することができる。

5 前述したところが、この発明の好ましい実施態様であること、多くの変更及び修正をこの発明の精神と範囲とにそむくことなく実行できることは当業者によって了承されよう。

- 130 -

請 求 の 範 囲

1. 周波数10Hz、昇温速度3℃/min、測定モードを引張りとして測定した動的粘弾性測定における損失弾性率と貯蔵弾性率の比率の30℃から80℃までの積算値が2以上であり、熱可塑性樹脂から主として成る光透過層を有することを特徴とする光学部品用フィルム。

5

- 2. 周波数10Hz、昇温速度3℃/min、測定モードを引張りとして測定した動的粘弾性測定における損失弾性率と貯蔵弾性率の比率の30℃から80℃までの積算値が2以上であり、ビニル系重合体から主として成る光透過層を有することを特徴とする光学部品用フィルム。
- 3. 前記ビニル系重合体は、分子内に少なくとも1種のプロトン供与性原子団を含むビニル系重合体Aと、分子内に少なくとも1種のプロトン受容性原子団を含むビニル系重合体Bとを含み、前記プロトン供与性原子団とプロトン受容性原子団との間に分子間水素結合による擬似的な架橋が形成されていることを特徴とする請求項2に記載の光学部品用フィルム。
 - 4. 前記ビニル系重合体Aは、分子内にカルボキシル基、水酸基又はフェノール性水酸基の中から選択される1種以上の官能基を有するビニル系単量体を含む単量体混合物を重合させて得られた重合体であり、前記ビニル系重合体Bは、分子内に窒素原子を有

するビニル系単量体を含む単量体混合物を重合させて得られた 重合体であり、かつ、前記ビニル系重合体A及び前記ビニル系重 合体Bのいずれか一方のガラス転移温度が25℃以上であり、他 方のガラス転移温度が25℃未満であることを特徴とする請求 項3に記載の光学部品用フィルム。

5. 前記熱可塑性樹脂又は前記ビニル系重合体は、アクリル系樹脂であることを特徴とする請求項1または2に記載の光学部品用フィルム。

10

15

- 6. 前記熱可塑性樹脂又は前記ビニル系重合体中に、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止 剤及び光安定剤の中から選択される少なくとも1種以上の化合物が含有されることを特徴とする請求項1または2に記載の光学部品用フィルム。
- 7. 波長405 nmにおける光透過率が、87%以上であることを特 徴とする請求項1または2に記載の光学部品用フィルム。
- 20 8. 前記光透過層の膜厚が 1 5 ~ 2 5 0 μ mであり、膜厚精度が± 2. 0 μ m以内であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の 光学部品用フィルム。
- 9. 前記光透過層の複屈折が 2 0 n m以下であることを特徴とする請求項1または 2 に記載の光学部品用フィルム。

- 132 -

10. 前記光透過層上に鉛筆硬度が3H以上であるハードコート層が形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の光学部品用フィルム。

5

- 11. 前記ハードコート層の膜厚が $0.5\sim 8~\mu$ mであり、膜厚精度が $\pm 1.0~\mu$ m以内であることを特徴とする請求項10 に記載の光学部品用フィルム。
- 10 12. 前記ハードコート層が、架橋構造体であることを特徴とする請求項10に記載の光学部品用フィルム。
- 13. 前記架橋構造体が、シリコーン系架橋構造体またはアクリル系 架橋構造体であることを特徴とする請求項12に記載の光学部 品用フィルム。
 - 14. 前記ハードコート層が、シリコーン系熱可塑性樹脂を 0. 2~ 10. 0重量%含むことを特徴とする請求項 10に記載の光学部 品用フィルム。

- 15. 前記光透過層上に積層され、使用時には剥離除去される基材層 を有することを特徴とする請求項1または2に記載の光学部品 用フィルム。
- 25 16. 前記基材層は、前記光透過層と接する塗工面が離型処理され、

その表面平滑性が20nm以下であること特徴とする請求項1 5に記載の光学部品用フィルム。

- - 18.前記光透過層の熱可塑性樹脂又は前記ビニル系重合体は、ゲル浸透クロマトグラフィにより測定された標準ポリスチレン換算の分子量が1万以下である低分子ポリマの占める量がポリマ全体に対して10重量%以下であることを特徴とする請求項15に記載の光学部品用フィルム。
- 19. 前記光透過層の熱可塑性樹脂又は前記ビニル系重合体は、相反する特性を有すると共にガラス転移温度がそれぞれ異なるビニル系重合体Aとビニル系重合体Bとを少なくとも混合したビニル系重合体であり、当該ビニル系重合体A及び当該ビニル系重合体Bのうち、ガラス転移温度が25℃以上である、いずれか一方の重合体の標準ポリスチレン換算した重量平均分子量が70,000以上であることを特徴とする請求項15に記載の光学部品用フィルム。
 - 20. 前記基材層は、本質的にポリエステル樹脂から成ることを特徴とする請求項15に記載の光学部品用フィルム。
- 25 21.25℃、離型速度100mm/秒の条件下において、前記基材

層から前記光透過層を剥離した際のはりつきによるはがし残りが 1 m^2 当たり 3 r 所以下であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の光学部品用フィルム。

- 5 22. 前記光透過層の25℃におけるPETに対する静摩擦係数が0. 42以下であることを特徴とする請求項15に記載の光学部品 用フィルム。
- 23. 前記光透過層上に、接着層が形成されていることを特徴とする 10 請求項1または2に記載の光学部品用フィルム。
 - 24. 前記光透過層および前記接着層の 2 層の膜厚が $30 \sim 300 \mu$ mであり、膜厚精度が $\pm 2.0 \mu$ m以内であることを特徴とする 請求項 23 に記載の光学部品用フィルム。

- 25. 前記光透過層が、光ディスクの光透過層用であることを特徴とする請求項1または2に記載の光学部品用フィルム。
- 26.請求項1乃至25のいずれか1項に記載の光学部品用フィルムをロール形状に巻き取り形成されたことを特徴とするフィルム巻層体。
 - 27. 請求項1乃至25のいずれか1項に記載の光学部品用フィルム を光透過層として適用したことを特徴とする光学部品。

- 28. 前記光透過層は、接着層を介して貼り付けられ、該光透過層と接着層との屈折率差が0.1以下であることを特徴とする請求項27に記載の光学部品。
- 5 29. 光ディスクであることを特徴とする請求項27に記載の光学部 品。
 - 30. 前記光ディスクが高密度 DVD であり、その記録容量が 20 GB 以上であることを特徴とする請求項 29 に記載の光学部品。

10

15

- 3 1. 支持基盤の少なくとも一方の面に記録層、接着層及び光透過層が順次積層された光ディスクであって、前記光透過層の30℃~80℃の一軸方向における熱膨張量に対する、前記支持基盤の30℃~80℃の一軸方向における熱膨張量である熱膨張比が0.75~1.25の範囲内であり、かつ、当該光透過層は熱可塑性
- 32. 前記光透過層の複屈折が20nm以下であり、厚さが 15μ $m\sim250\mu$ mであることを特徴とする請求項31に記載の光 ディスク。

樹脂から主として成ることを特徴とする光ディスク。

- 33. 前記光透過層の波長405 nmにおける光透過率が、87%以上であることを特徴とする請求項31に記載の光ディスク。
- 25 34. 前記熱可塑性樹脂は、ビニル系重合体であることを特徴とする

25



請求項31に記載の光ディスク。

- 3 5. 前記ビニル系重合体は、分子内に少なくとも1種のプロトン供与性原子団を含むビニル系重合体Aと、分子内に少なくとも1種のプロトン受容性原子団を含むビニル系重合体Bとを含み、前記プロトン供与性原子団とプロトン受容性原子団との間に分子間水素結合による擬似的な架橋が形成されていることを特徴とする請求項34に記載の光ディスク。
- 36.前記ビニル系重合体Aは、分子内にカルボキシル基、水酸基又はフェノール性水酸基の中から選択される1種以上の官能基を有するビニル系単量体を含む単量体混合物を重合させて得られた重合体であり、前記ビニル系重合体Bは、分子内に窒素原子を有するビニル系単量体を含む単量体混合物を重合させて得られた重合体であり、かつ、前記ビニル系重合体A及び前記ビニル系重合体Bのいずれか一方のガラス転移温度が25℃以上であり、他方のガラス転移温度が25℃未満であることを特徴とする請求項35に記載の光ディスク。
- 20 3 7. 前記ビニル系重合体は、アクリル樹脂であることを特徴とする 請求項 3 4 に記載の光ディスク。
 - 38. 前記熱可塑性樹脂中に、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤及び光安定剤の中から選択される少なくとも1種以上の化合物が含有されることを

WO 2004/050749

特徴とする請求項31に記載の光ディスク。

39. 前記光透過層と前記接着層との屈折率差が0. 1以下であることを特徴とする請求項31に記載の光ディスク。

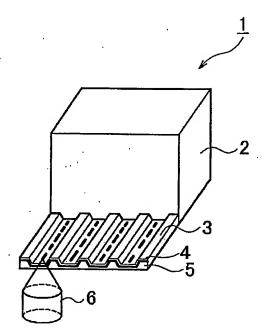
5

- 40. 前記支持基盤は、主としてポリカーボネートから成ることを特徴とする請求項31に記載の光ディスク。
- 41. 前記支持基盤の厚さは、0.4mm~1.2mmであることを10 特徴とする請求項31に記載の光ディスク。
 - 42. 前記光透過層上にさらに鉛筆硬度が3H以上であるハードコート層が形成されていることを特徴とする請求項31に記載の光ディスク。

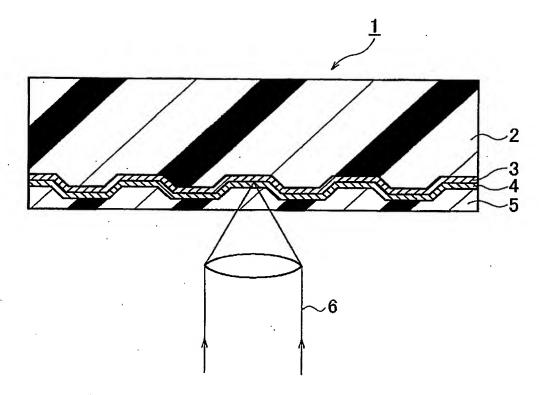
15

43. 記録容量が20GB以上の高密度DVDであることを特徴とする請求項31に記載の光ディスク。

F I G. 1

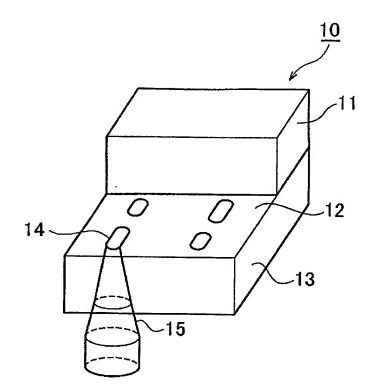


F I G. 2



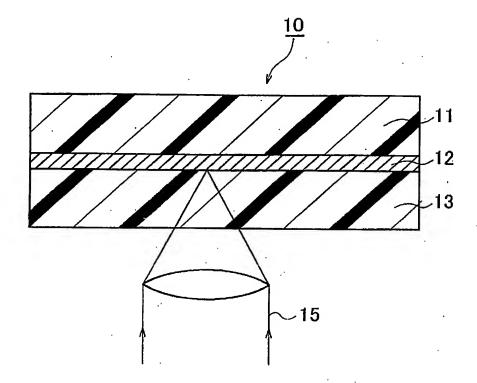
3/4

F I G. 3



4/4

F I G. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/15613

TA OT ACC	TOTO A TOTO TO OTTO TO CONTA A TOTO				
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08J5/18, G11B7/24, B32B27/30 // C08L101:00					
	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
	SEARCHED				
Int.	documentation searched (classification system followed . Cl ⁷ C08J5/18, G11B7/24, B32B2	27/30, C08L101/00			
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the	e extent that such documents are included	in the fields searched		
Jits	uyo Shinan Koho 1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koh	o 1996-2004		
Koka.	i Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koh	0 1994-2004		
Electronic d	data base consulted during the international search (nam	ne of data base and, where practicable, sear	rch terms used)		
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where ap	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
х	EP 1006395 A1 (DAI NIPPON P	RINTING CO., LTD.).	2,5,6,8,27		
	07 June, 2000 (07.06.00),		2,5,0,0,2.		
	Claims; pages 5 to 6, Par. No	os. [0021] to [0022];			
lj	pages 26, 28, Figs. 5, 7				
	& JP 2000-171804 A Page 6, Par. No. [0023]; page	10 00 Bian E 7	l		
	& KR 2000047887 A & US	es 18, 20, Figs. 5, 7 5 6299949 B1	l		
x			•		
^	JP 2002-012624 A (JSR Corp.) 15 January, 2002 (15.01.02),),	1,2,6,25,		
	Claims; pages 5 to 6, Par. No	os. [0042] to [0045],	27,29,30		
	[0047]; page 7, Par. No. [005	55]; page 8, Fig. 1			
	(Family: none)				
		İ			
	Ì				
	I				
	·				
	L				
× Further	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
* Special	categories of cited documents: ent defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the inter	rnational filing date or		
considered	to be of particular relevance	priority date and not in conflict with the understand the principle or theory under	erlying the invention		
date	document but published on or after the international filing	"X" document of particular relevance; the c considered novel or cannot be consider	laimed invention cannot be		
"L" docume cited to	ent which may throw doubts on priority claim(s) or which is establish the publication date of another citation or other	step when the document is taken alone document of particular relevance; the c			
special	reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	considered to involve an inventive step	when the document is		
means		combined with one or more other such combination being obvious to a person	skilled in the art		
than the	"P" document published prior to the international filing date but later "&" document member of the same patent family than the priority date claimed				
Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report			h report		
21 0	21 January, 2004 (21.01.04) 03 February, 2004 (03.02.04)				
Name and mark					
Facsimile No		Telephone No.			

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y ·	EP 1187118 A2 (SONY CORP.), 13 March, 2002 (13.03.02), Claims; pages 4 to 5, Par. Nos. [0046] to [0059]; page 6, Par. No. [0069] & JP 2002-074749 A Pages 4 to 5, Par. Nos. [0027] to [0034]; page 6, Par. No. [0040] & US 2002/0075795 A1 & CN 1341927 A & KR 2002018089 A & TW 501130 A	31-34,37, 39-41,43 1-30,35,36, 38,42		
Х	JP 2002-230854 A (SONY CORP.), 16 August, 2002 (16.08.02), Claims; page 9, Par. No. [0053]; pages 9 to 10, Par. Nos. [0058] to [0060] (Family: none)	31-34,37, 39-41,43 1-30,35,36, 38,42		
Y	JP 2000-067468 A (Teijin Ltd.), 03 March, 2000 (03.03.00), Claims; page 3, Par. Nos. [0012] to [0013] (Family: none)	1-30,35,36, 38,42		
Y	JP 2001-243659 A (Teijin Ltd.), 07 September, 2001 (07.09.01), Claims; page 5, Par. Nos. [0050] to [0057] (Family: none)	1-30,35,36, 38,42		
Y	JP 2000-273319 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Claims; page 29, Par. No. [0119]; page 30, Par. No. [0137] (Family: none)	3-6,19, 35-38		
Y	JP 2002-038036 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 February, 2002 (06.02.02), Claims; page 6, Par. Nos. [0036], [0041], [0045] (Family: none)	3-6,19, 35-38		
A	WO 01/82298 A1 (TEIJIN LTD.), 01 November, 2001 (01.11.01), Claims; page 8, line 13 to page 9, line 16 & EP 1291858 A1 Page 5, Par. Nos. [0033] to [0037] & JP 2001-579300 A	1-30		
P,X	JP 2003-084101 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 March, 2003 (19.03.03), Claims; pages 3 to 4, Par. No. [0011]; page 9, Figs. 5 to 10 (Family: none)	2,5,27		
P,X	JP 2003-147148 A (Nihon University), 21 May, 2003 (21.05.03), Claims; page 4; Fig. 1 (Family: none)	2,5,27		

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl7 C08J5/18 G11B7/24 B32B27/30 // C08L101:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08J5/18 G11B7/24 B32B27/30 C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1926-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2004年

日本国実用新案登録公報

1996-2004年

日本国登録実用新案公報

1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の				
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号		
X	EP 1006395 A1 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 2000.06.07,特許請求の範囲,第5-6頁[0021]-[0022],第26,28頁図5,7&JP 2000-171804 A,第6頁【0023】,第18,20頁図5,7&KR 2000047887 A&US 6299949 B1	2, 5, 6, 8, 27		
X	JP 2002-012624 A (ジェイエスアール株式会社) 2002.01.15, 特許請求の範囲,第5-6頁【0042】-【0045】,【0047】,第7頁【0055】,第8頁図1(ファミリーなし)	1, 2, 6, 25, 27, 29, 30		

🗵 C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.01.2004

国際調査報告の発送日

03. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員) 天野 宏樹

4 J 9 2 7 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C(続き).	関連すると認められる文献	·
引用文献の カテゴリー*		関連する
X X	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 EP 1187118 A2 (SONY CORPORATION)	請求の範囲の番号
	2002.03.13, 特許請求の範囲, 第4-5頁 [0046]	31-34, 37, 39-41, 43
Y	- [0059],第6頁 [0069] & JP 2002-0747	1 -30, 35, 36,
	49 A, 第4-5頁【0027】-【0034】, 第6頁【00 40】&US 2002/0075795 A1&CN 13419	38, 42
	27 A&KR 2002018089 A&TW 501130 A	
35		
X	JP 2002-230854 A (ソニー株式会社) 2002. 0 8. 16, 特許請求の範囲, 第9頁【0053】, 第9-10頁	31-34, 37,
Y	【0058】—【0060】 (ファミリーなし)	39-41, 43 1-30, 35, 36,
		38, 42
Y	JP 2000-067468 A (帝人株式会社) 2000. 0	1 _20 25 20
	3.03,特許請求の範囲,第3頁【0012】-【0013】	1 -30, 35, 36, 38, 42
	(ファミリーなし)	
Y	JP 2001-243659 A (帝人株式会社) 2001. 0	1 -30, 35, 36,
	9.07,特許請求の範囲,第5頁【0050】-【0057】	38, 42
	(ファミリーなし)	
Y	JP 2000-273319 A (日立化成工業株式会社) 200	3-6,19,
	0.10.03, 特許請求の範囲, 第29頁【0119】, 第30 頁【0137】 (ファミリーなし)	35–38
]		
Y	JP 2002-038036 A (日立化成工業株式会社) 200	3-6,19,
	2. 02. 06, 特許請求の範囲, 第6頁【0036】, 【004 1】, 【0045】 (ファミリーなし)	35–38
A	WO 01/82208 A1 (TELLINIT TAKE TO SEE	
A.	WO 01/82298 A1 (TEIJIN LIMITED) 2 001.11.01, 特許請求の範囲, 第8頁第13行-第9頁第	1 –30
	16行&EP 1291858 A1, 第5頁 [0033] — [00]	İ
	37] & JP 2001-579300 A&AU 2001506 49 A&US 2003/0170564 A1	
	- 5 A&O 5 2 O 0 5 / O 1 / O 5 0 4 A 1	1
עי פו		
PX	JP 2003-084101 A (大日本印刷株式会社) 200 3.03.19,特許請求の範囲,第3-4頁【0011】,第9	2,5,27
	頁図5-10 (ファミリーなし)	
PX	IP 2003-147140 A (學校社 1日十上) 2003	
	JP 2003-147148 A (学校法人日本大学) 2003. 05. 21, 特許請求の範囲, 第4頁図1 (ファミリーなし)	2,5,27
	·	